

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Química Organometálica
(Mención de Calidad)

MATERIALES DE CARBONO MICRO-MESOPOROSOS
OBTENIDOS MEDIANTE NANOMOLDEO

TESIS DOCTORAL

MARINA ENTERRÍA GONZÁLEZ

MAYO 2013

A mis padres

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Abstract	iii
1. Introducción	1
1.1. El carbono y los materiales de carbono	3
1.2. Materiales de carbono porosos	4
1.2.1. Porosidad	5
1.3. Técnicas de control del tamaño de poro	7
1.3.1. Métodos clásicos	7
1.3.1.1. <i>Control de la microporosidad</i>	7
1.3.1.2. <i>Control de la mesoporosidad</i>	9
1.3.2. Nanomoldeo. Control estricto de la porosidad	10
1.3.2.1. <i>“ENDOTEMPLATING”: síntesis de zeolitas, sílices mesoporosas ordenadas y carbones mesoporos ordenados</i>	10
1.3.2.2. <i>“EXOTEMPLATING”: Uso de sólidos inorgánicos como moldes</i>	18
1.3.2.3. <i>Materiales de carbono jerárquicos</i>	23
2. Objetivos y planteamiento de la memoria	35
3. Materiales y métodos	41
3.1. Materiales	43
3.1.1. Agentes directores de estructura utilizados en “ <i>soft-templating</i> ”	43
3.1.2. Moldes inorgánicos utilizados en “ <i>hard templating</i> ”	44
3.1.3. Precursores de sílice	46

3.1.4. Precursores de carbono	47
3.1.4.1. Empleados en el depósito químico en fase vapor	47
3.1.4.2. Empleados en infiltración en fase líquida	47
3.1.5. Otros materiales	48
3.2. Métodos de preparación de (aluminio)-sílices	49
3.2.1. Preparación de sílices mesoporosas ordenadas mediante “Soft-templating”	51
3.2.2. Aluminosilicatos micro-mesoporosos	53
3.2.2.1. Ensamblaje directo zeolita-surfactante mediante atracción electrostática	54
3.2.2.2. Funcionalización de la zeolita e interacción apolar surfactante-zeolita	55
3.3. Métodos de preparación de los materiales carbonosos	59
3.3.1 “Hard Templating”	59
3.3.1.1. Infiltración de la SBA-15	60
3.3.1.2. Infiltración de aluminosilicatos bimodales	61
3.3.2. Tratamientos post-síntesis de carbones mesoporosos ordenados: activación	63
3.3.2.1 Activación física	63
3.3.2.2. Activación química	65
3.3.3. Síntesis “one-pot” mediante “soft-templating” de carbones jerárquicos	67
3.4 Métodos de caracterización	69
3.4.1 Adsorción física de gases	69
3.4.1.1. Superficie específica: Teoría BET	73
3.4.1.2. Volumen de microporos: Teoría de Dubinin-Radushkevich	75
3.4.1.3. Método DFT	76
3.4.2 Termogravimetría	77

3.4.3. Difracción de rayos X	78
3.4.4. Microscopia electrónica	80
3.4.4.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	80
3.4.4.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	81
<u>4. Activación de carbones mesoporosos ordenados</u>	85
Resumen y Artículos I y II	87
Artículo I	93
Artículo II	103
<u>5. Replicación de aluminosilicatos jerárquicos</u>	115
Resumen y artículos III y IV	117
Artículo III	133
Artículo IV	157
<u>6. “Soft-templating” de carbones mediante ensamblaje orgánico-inorgánico</u>	181
Resumen y artículo V	183
Artículo V	189
<u>7. Conclusiones</u>	215
Anexo. Contribuciones en congresos	221

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a los Doctores Juan Manuel Díez Tascón y Amelia Martínez Alonso por la ayuda brindada estos años y hacerme sentir desde el primer día en que llegué como una más de su grupo. Sobre todo les agradezco la consideración y la confianza que siempre han parecido tener en mí.

Quiero hacer una mención especial al Doctor Fabián Suárez García. No sólo me has enseñado adsorción, carbones y poros, me llevo grandes lecciones sobre como esforzarme, organizarme y confiar en mi misma. Gracias por la independencia que me has dado y por la buena relación que hemos tenido. Llegué sin saber lo que era investigación y creo que salgo con mucho aprendido. A pesar de la frustración y los malos momentos que he pasado, estoy convencida de que es a lo que me quiero dedicar. Gracias porque sin ti no hubiera sido posible este trabajo, me diste la gran oportunidad de trabajar en lo que a mí me gusta: la química.

Al Doctor Jose Rubén García Menéndez por aceptar ser el tutor de esta Tesis.

Al Ministerio de Educación por la concesión de una beca predoctoral dentro del programa de Formación del Profesorado Universitario.

Al Ministerio de Educación y a la Doctora María Magdalena Titirici que hicieron posible mi estancia en el Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces en Berlín, donde, no sólo conocí a gente muy interesante, sino que también aprendí nuevos métodos de trabajo y obtuve buenas ideas que formaron parte de esta memoria.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y al Instituto Nacional del Carbón por poner a mi disposición los medios necesarios para el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros del grupo de Materiales Carbonosos por los conocimientos, ayuda y apoyo que me han dado. Quiero hacer una mención especial a todas esas personas que me han orientado y ayudado en la realización de esta memoria: a Laura

Agradecimientos

por los conocimientos en sílices y por lo grandísima persona que es, a Tomás porque es el altruismo personificado y siempre me ha ayudado en todo lo que le pedí y en lo que no y finalmente a Bea y Alberto por ayudarme tanto en los comienzos cuándo yo no sabía nada.

A mis padres, Manuel y Concepción, porque esto ha sido posible gracias a su esfuerzo durante todos estos años para darme una buena educación. Gracias a las facilidades que me habéis dado he podido alcanzar mis metas. Todos mis éxitos pasados, presentes y futuros siempre serán, en parte, gracias a vosotros. A mis hermanos, Ángela, Manolo y Pedro porque se que están ahí siempre que los necesito. A Modu, porque a pesar de no saber nada de ciencia, es un gran maestro de la vida y me ha enseñado muchas cosas que no aparecen en los libros y que he podido, no sólo aplicar en lo personal sino también en mi trabajo. Esperemos algún día disfrutar del fruto de nuestros esfuerzos.

A mis compañeros del INCAR, a todos, los que llevan conmigo ya una década (entre carrera y doctorado) y los que llevan sólo unos meses. Quiero daros las gracias porque lo que hemos vivido estos años no cabe en estas líneas. Gracias de corazón a esos poquísimos, que estoy convencida, serán amigos más allá de las puertas de este Instituto y que me han hecho la vida mucho más amena y llevadera durante estos años.

Gracias a todos porque, en lo malo y en lo bueno, no solo he aprendido ciencia si no que he aprendido cosas que me han ayudado a crecer como persona.

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo principal el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que permitan la preparación de materiales de carbono con una estructura ordenada y con una porosidad bimodal en el intervalo de los micro-mesoporos.

Para ello, se han abordado tres metodologías diferentes cuyo denominador común ha sido el uso del nanomoldeo como técnica de control de tamaño de poro: i) desarrollo de la microporosidad, mediante activación física o química, en carbones mesoporosos ordenados; ii) replicación mediante depósito de carbono en fase vapor de aluminosilicatos micro-mesoporosos y iii) síntesis “one-pot” de carbones jerárquicos mediante el co-ensamblaje de silicatos, copolímeros de bloque y precursores de carbono derivados de la biomasa. En los tres métodos se ha llevado a cabo un estudio sistemático de las variables de preparación y se han relacionado éstas con la porosidad y la estructura de los carbones obtenidos.

La activación física de carbones mesoporosos ordenados produce un considerable aumento de la microporosidad y un ensanchamiento colateral de la mesoporosidad. En el caso de la activación química, la microporosidad aumenta al aumentar la temperatura de activación y la cantidad de agente activante, pero provoca un gran deterioro de la estructura mesoporosa ordenada cuando las condiciones de activación son fuertes. Para solventar este problema, se planteó una metodología novedosa consistente en la activación directa del material compuesto carbón/plantilla. Así, se consiguen preparar carbones jerárquicos con superficies específicas mayores de $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ preservando la estructura ordenada de los mismos.

La segunda ruta permitió ejercer un verdadero control tanto de la porosidad como de la estructura. Se prepararon aluminosilicatos formados por un núcleo microporoso de zeolita y una capa mesoporosa de sílice ordenada. Se establecieron las condiciones óptimas para la infiltración de tanto la micro como la mesoporosidad de estas plantillas. Mediante esta estrategia se obtuvieron carbones altamente ordenados con estructura núcleo/ corteza y con áreas superficiales de hasta $1323 \text{ m}^2/\text{g}$.

En la tercera ruta se ajustan las interacciones entre el agente director de estructura, el precursor de silicio y el precursor carbonoso mediante la variación de las condiciones de síntesis en un proceso sol-gel. La principal ventaja de esta última ruta es su simplicidad

Resumen

ya que es un proceso “one-pot” mediante el cual se obtuvieron de manera sencilla carbones con porosidad jerárquica.

Abstract

The main aim of the present work is to develop new synthetic methods that allow the preparation of carbon materials with an ordered structure and bimodal porosity in the micro-mesopore range.

To this end, three different approaches, using nanocasting as pore control technique, have been followed: i) microporosity development, by physical or chemical activation, in ordered mesoporous carbons ii) replication of micro-mesoporous aluminosilicates by chemical vapor deposition and iii) "one-pot" synthesis of hierarchical carbons by co-assembly of silicates, block copolymers and carbon precursors derived from biomass. In the three mentioned methods it was performed a systematic study of the preparation variables and they have been related with the porosity and structure of the obtained carbons.

Physical activation of ordered mesoporous carbons results in a considerable microporosity increase and a collateral mesoporosity widening. In the case of chemical activation, microporosity increases with increasing activation temperature and/or activating agent proportion; nevertheless, at strong activation conditions it causes great deterioration of the ordered mesoporous network. To solve this problem, a novel method involving the direct activation of the carbon/template composite was proposed. Thus, carbons with a hierarchical porosity and surface areas up to $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ were achieved whilst the ordered mesostructure was preserved.

The second route accomplishes a real control of both the porosity and the structure. Hierarchical aluminosilicates with microporous core and mesoporous shell were prepared. Optimum infiltration conditions were established in order to correctly infiltrate both micro and mesoporosity of the prepared templates. Using this strategy carbons with core/shell structure and surface areas from up to $1323 \text{ m}^2/\text{g}$ were obtained.

In the third route the interactions between the structure directing agent, the silica precursor and the carbon precursor were adjusted by varying synthesis conditions of a sol-gel process in order to obtain hierarchical carbons. The main advantage of this route is its simplicity since it is a "one-pot" process.

1. Introducción

1. Introducción

1.1. El carbono y los materiales de carbono

El átomo de carbono, de número atómico 6 y perteneciente al grupo 14 de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ en su estado fundamental. Esta configuración le confiere un singular comportamiento químico y una importante capacidad de combinación, tanto consigo mismo como con otros elementos. La diferencia energética entre los orbitales de la capa externa (2s y 2p) del átomo de carbono es baja, lo que posibilita la promoción de un electrón desde el orbital 2s al 2p provocando que éstos se hibriden. Los orbitales pueden hibridarse dando lugar a un orbital sp (combinación de un orbital s y otro p), sp^2 (combinación de un orbital s y dos p) o sp^3 (combinación de un orbital s y los 3 p). En base a esto, surgen las diferentes formas alotrópicas del carbono sólido (**Figura 1.1**): diamante (sp^3), grafito (sp^2), carbinos (sp) y formas alotrópicas con hibridaciones intermedias entre sp^2 y sp^3 como son los fulerenos y los nanotubos. El creciente interés en este tipo de materiales ha llevado al descubrimiento de nuevas estructuras y formas alotrópicas [1].

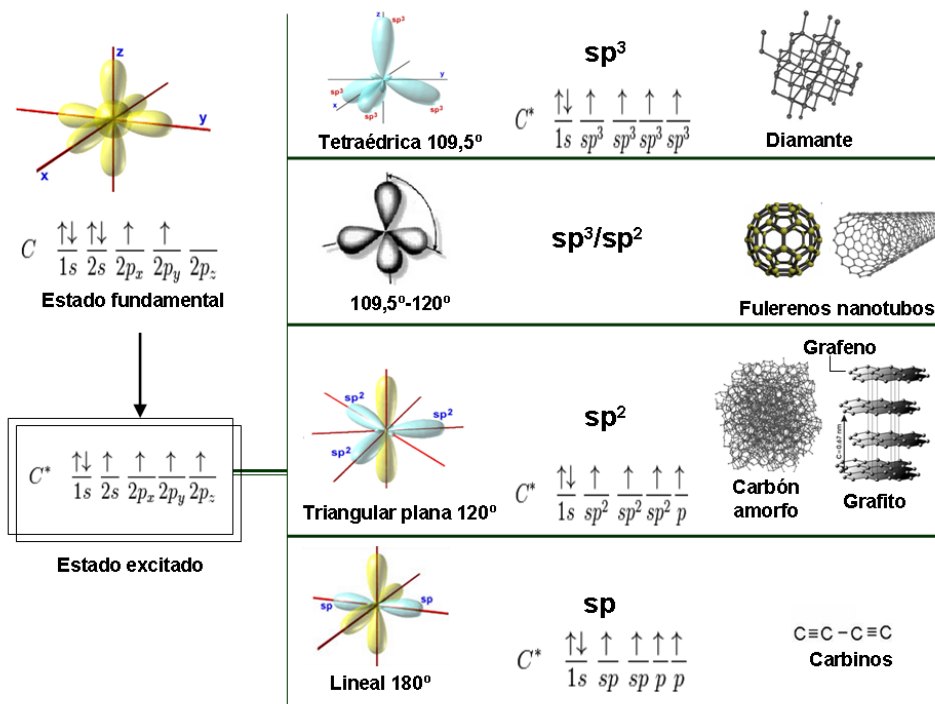


Figura 1.1. Hibridaciones del átomo de carbono y formas alotrópicas del carbono sólido.

La mayoría de los materiales de carbono presentan mezclas de los tres tipos de hibridación, siendo la mayoritaria la sp^2 , pudiendo relacionarse su estructura con la del grafito. Así, una clasificación muy utilizada es aquella que divide los materiales carbonosos en grafiticos (aquellos en los que las capas de grafeno se disponen paralelamente formando una red cristalina) y no grafiticos (aquellos que, independientemente de la presencia de planos grafénicos ordenados bidimensionalmente, no tienen orden tridimensional). Los no grafiticos, a su vez, se dividen en grafitizables y no grafitizables.

1.2. Materiales de carbono porosos

Los carbones porosos son una importante familia dentro de los sólidos porosos. Están constituidos en su mayor parte por carbono y poseen gran importancia científica y tecnológica gracias a la versatilidad que les confieren sus propiedades. La porosidad en los materiales de carbono no grafiticos surge de la distribución aleatoria de las capas grafénicas que dejan entre ellas poros de diverso tamaño y forma. Durante la carbonización de un precursor carbonoso se desprenden una gran cantidad de materias volátiles que producen poros. Por tanto, la evolución de la porosidad generada durante el tratamiento térmico dependerá, en gran medida, de las condiciones de calentamiento y de la propia naturaleza del precursor. Asimismo, si la carbonización de estos materiales se lleva a cabo en presencia de aditivos químicos (proceso denominado activación química) o gases oxidantes (proceso denominado activación física o térmica), tanto durante como después del proceso de carbonización, se obtienen carbones con una porosidad y una superficie específica muy elevada. A estos carbones con porosidad altamente desarrollada se les conoce como *carbones activados*.

Una representación esquemática de la estructura de los carbones activados se muestra en la **Figura 1.2**, donde capas más o menos paralelas de grafenos se encuentran apiladas de una manera no ordenada y orientadas al azar, generando huecos entre las capas que constituyen la porosidad del material [2]. Así, los carbones activados pueden presentar diferentes volúmenes de poro (desde 0,1 hasta más de $2,0 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$), áreas superficiales desde decenas hasta más de $3000 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ y poros en un amplio rango de tamaños, aunque la mayor parte de la porosidad suele corresponder a microporos ($< 2 \text{ nm}$). A estas

propiedades se suman la presencia de grupos funcionales superficiales, alta inercia química, estabilidad térmica y bajo coste, que hacen que sean utilizados en los últimos años como adsorbentes en un amplio espectro de aplicaciones.



Figura 1.2. Estructura de un carbón activado. (referencia 2)

El desarrollo económico actual, junto con el crecimiento demográfico, plantea un aumento del consumo energético y, consecuentemente, demanda nuevas tecnologías (almacenamiento de energía, conversión de energía, etc). Estas nuevas tecnologías requieren el desarrollo de nuevos materiales de carbono con propiedades optimizadas que permitan una mayor especificidad para cada aplicación en concreto y un rendimiento práctico superior al de los carbones activados convencionales. Para conseguir esto, los nuevos materiales de carbono han de tener unas propiedades estructurales, morfológicas y superficiales adaptables y altamente controlables. En muchas de estas aplicaciones, la porosidad del material va a determinar su comportamiento, y por lo tanto, en las siguientes secciones se describirán diferentes métodos para el control de la porosidad de los materiales carbonosos.

1.2.1. Porosidad

La disposición de la materia en el espacio (estructura) tiene gran influencia en las propiedades de un material. Por otro lado, de modo inherente a toda estructura sólida existen huecos (poros), que también son parte fundamental de la misma. Según la *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* [3, 4] un sólido poroso es

aquel que presenta cavidades, canales o intersticios más profundos que anchos. Los poros de un material se pueden clasificar en función de su forma (cilíndricos, rendija, etc.) o de su tamaño.

La IUPAC propone la siguiente clasificación de los poros en función de su tamaño:

- Microporos: Anchura inferior a 2 nm.
- Mesoporos: Anchura comprendida entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: Anchura mayor de 50 nm.

Dentro de los microporos, Dubinin [5] propuso, a su vez, una subdivisión:

- Microporos estrechos o ultramicroporos: anchura menor de 0,7 nm
- Microporos anchos o supermicroporos: anchura entre 0,7 y 2 nm.

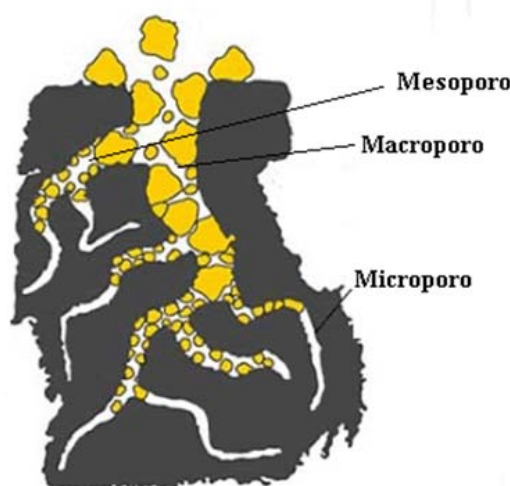


Figura 1.3. Representación esquemática de los poros de un material según su tamaño.

La **Figura 1.3** representa esquemáticamente el sistema poroso de un material, donde se muestran los tres tipos de poros definidos anteriormente.

Los microporos son, en gran medida, los responsables de las elevadas superficies específicas de los materiales carbonosos. Determinan su capacidad de adsorción, ya que es en ellos donde principalmente tiene lugar la adsorción. Los microporos se llenan a bajas presiones relativas ($< 0,2-0,3$) y sus dimensiones son del mismo orden de magnitud que las moléculas de adsorbato.

Los mesoporos favorecen la difusión de pequeñas moléculas hacia los microporos y, por otra parte, son los responsables de la adsorción de moléculas de gran tamaño que no pueden acceder a los microporos. En estos poros la adsorción tiene lugar en multicapas (sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares) y se llenan mediante condensación capilar a presiones relativas medias y altas.

Finalmente, los macroporos tienen menor importancia en los fenómenos de adsorción y actúan fundamentalmente como canales de difusión hacia los meso y microporos. Se caracterizan generalmente mediante porosimetría de mercurio.

Por tanto, de manera general, se pueden considerar que los microporos son los centros activos en la adsorción de la mayoría de los adsorbatos. Los mesoporos son los responsables de la adsorción de moléculas de gran tamaño, y éstos junto con los macroporos favorecen el acceso y la difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido.

1.3. Técnicas de control del tamaño de poro

Un buen adsorbente no sólo ha de presentar una superficie específica (volumen de poros) elevada, sino que también ha de contar con una distribución de tamaños de poro y una geometría adecuadas al adsorbato a retener. Materiales con superficies específicas muy similares pueden presentar un comportamiento en la adsorción muy diferente. Por lo tanto, es importante desarrollar métodos de preparación que permitan el control de la distribución de tamaños de poro.

1.3.1. Métodos clásicos

1.3.1.1. Control de la microporosidad

Activación

La preparación de los carbones activados se puede llevar a cabo mediante dos métodos generales, o mediante una combinación de ambos, en función del agente activante y el procedimiento:

La **activación física o térmica**, que consta generalmente de dos etapas. La primera consiste en una pirólisis o carbonización del precursor orgánico en atmósfera inerte a temperaturas finales comprendidas, de manera general, entre 600 y 950 °C. La segunda

etapa consiste en una gasificación parcial controlada del material carbonizado y se realiza normalmente a temperaturas comprendidas entre 750 y 850 °C. Se emplean gases oxidantes como el vapor de agua, dióxido de carbono, aire o una mezcla de ellos [6]. La cantidad y tipo de porosidad van a depender de la naturaleza del propio carbonizado, del gas empleado, de la temperatura y del tiempo de reacción. Esta última variable determinará el grado de quemado o *burn-off*.

La **activación química** consta, en general, de una única etapa térmica y consiste en poner en contacto el precursor con un agente activante seguido de un tratamiento térmico en atmósfera inerte. En general, se realiza a temperaturas inferiores a la activación física, aunque dependiendo del material de partida y el agente activante puede variar entre 300 y 900 °C. Los agentes activantes más comunes son el ácido fosfórico [7], el cloruro de zinc [8] e hidróxidos de metales alcalinos [9-11]. Finalmente, el producto obtenido se lava para eliminar los residuos del agente activante y los subproductos de reacción. El precursor y método elegidos, junto a las diferentes variables de operación (temperatura de activación, agente activante...) van a determinar la porosidad final del material.

Tamices moleculares de carbono

Los tamices moleculares de carbono son un tipo especial de carbones activados que poseen microporos de tamaños uniformes de varios angstroms de anchura. En ocasiones, su uso como tamices moleculares es preferible al de otros sólidos inorgánicos, como son las zeolitas, debido a su hidrofobia y su resistencia a la corrosión.

Existen dos métodos generales para la preparación de estos carbones. Uno de ellos es la pirólisis de un precursor carbonoso o carbón apropiado en presencia de determinadas especies. Un ejemplo es la pirólisis de mezclas de carbón mineral o precursores carbonosos y aditivos orgánicos como fenol, formaldehído o brea [12]. El tamaño de poro es ajustable en función de la temperatura de carbonización y la cantidad relativa carbón/aditivos. Otra posibilidad es el uso de resinas aniónicas como precursores [13]. Se pueden utilizar resinas con diferentes tipos de cationes como son H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{3+} . El tamaño de microporo es ajustable cambiando el catión utilizado en la resina.

Otra vía para la preparación de tamices moleculares es la modificación de la porosidad de un carbón activado con una textura adecuada [14-16] mediante el depósito de carbono pirolítico sobre las aberturas de los poros. Este método implica un control estricto de las condiciones de operación para conseguir que el depósito se produzca en la boca de los poros, reduciendo su diámetro, y no en las paredes de los mismos. Si ocurriera esto último, se producirían pérdidas significativas en el volumen de poros y, por tanto, disminuiría la capacidad de adsorción [17].

1.3.1.2. Control de la mesoporosidad

Mediante la activación física o química se obtienen materiales de carbono generalmente microporosos. También se han desarrollado métodos para la preparación de materiales de carbono con una elevada proporción de mesoporos. A continuación se comentan algunos de estos métodos.

Activación catalítica

La activación catalítica consiste en una activación física con CO₂ en presencia de metales (Fe, Ni) [18, 19] o complejos organometálicos [20]. Factores como la temperatura, el tiempo y el tipo de catalizador metálico determinan el tamaño y el volumen de los mesoporos resultantes. La proporción de mesoporos desarrollados mediante este método puede llegar a alcanzar hasta el 80% de la porosidad total.

Carbonización de mezclas de polímeros

Este método consiste en la carbonización de una mezcla de polímeros en la que uno es térmicamente inestable [21]. Al pirolizar la mezcla, uno de los polímeros genera poros en el material al descomponerse y el otro actúa como polímero precursor de carbono. Los dos polímeros inmiscibles presentarán fases separadas que producen diferentes tipos de microdominios dependiendo de la proporción y la compatibilidad de los mismos. El tamaño del microdominio en la mezcla polimérica puede variar desde el nanómetro al milímetro y puede presentar diferentes formas (esférica, laminar o de barra). Estas posibilidades para variar el tamaño y la forma hacen de la carbonización de mezclas de polímeros un método muy interesante para la preparación de diferentes tipos de carbones (incluyendo carbones mesoporosos) y fibras de carbono.

Carbonización de aerogeles orgánicos

Los geles de carbono se obtienen mediante la carbonización de aerogeles orgánicos. Éstos se sintetizan mediante un proceso sol-gel a partir de la policondensación de diferentes monómeros orgánicos. Los geles orgánicos más estudiados son los preparados en medio acuoso con resorcinol / formaldehído como precursores en presencia de un catalizador, siguiendo el método propuesto por Pekala y col. [22]. Las principales etapas de la síntesis de geles de carbono son [4]: (i) la preparación de la mezcla, su gelación y curado; (ii) el secado del gel y (iii) la carbonización del gel seco.

La nanoestructura resultante es muy sensible a las condiciones de síntesis y operación en cada una de estas etapas, lo que permite preparar materiales con diferentes propiedades. Las variables que más influyen en la síntesis de los geles son el pH de la disolución inicial, la concentración del catalizador, la de los reactivos y el método de secado.

1.3.2. Nanomoldeo. Control estricto de la porosidad

A pesar de los importantes avances alcanzados en los denominados “métodos clásicos” (**apartado 1.3.1**), ninguna de esas técnicas permite un control preciso de la porosidad y de la estructura del carbón resultante. A continuación se presentará con mayor detalle el nanomoldeo como técnica para el control de la porosidad. Esta técnica constituye la herramienta básica utilizada en esta tesis doctoral.

El nanomoldeo es una potente herramienta para crear materiales porosos que son difíciles de sintetizar mediante métodos convencionales, ya que permite no sólo controlar la textura porosa sino también las propiedades estructurales de los materiales sintetizados. El nanomoldeo se fundamenta en el uso de moléculas o sólidos porosos ordenados como moldes para la obtención de otros materiales que son réplicas de los anteriores. Esta técnica se puede clasificar en dos grandes categorías atendiendo a la naturaleza de la plantilla utilizada [23]: “*Endotemplating*” y “*Exotemplating*”.

1.3.2.1. “ENDOTEMPLATING”: síntesis de zeolitas, sílices mesoporosas ordenadas y carbones mesoporos ordenados

El concepto de “*endotemplating*” se refiere a la preparación de materiales porosos ordenados mediante su síntesis alrededor de moléculas o supramoléculas, que generan

el sistema poroso al ser eliminadas. Mediante esta técnica se pueden preparar tanto sólidos microporosos como mesoporosos ordenados usando moléculas o agregados moleculares como plantillas, respectivamente.

Síntesis de zeolitas usando moléculas como agentes directores de estructura

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con un tamaño de poro comprendido entre 0,3 – 1,2 nm) que alojan gran cantidad de cationes como Na^+ , K^+ o Ca^{2+} [24]. Pueden considerarse como polímeros inorgánicos basados en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , enlazados entre sí por los oxígenos de los vértices. Las diferentes formas en que se unen los tetraedros dan lugar a las denominadas unidades básicas secundarias, que pueden tener distintas formas como anillos, poliedros, etc. A su vez, la unión de estas estructuras básicas y la configuración que adquieren en el espacio determinan los canales porosos y las distintas familias de estructuras zeolíticas. Existen más de 200 estructuras zeolíticas clasificadas por la *International Zeolite Association* (IZA) [25]. La **Figura 1.4** muestra los 3 tipos de estructuras más relevantes, que son: la sodalita (SOD), linde tipo A (LTA) y faujasita (FAU).

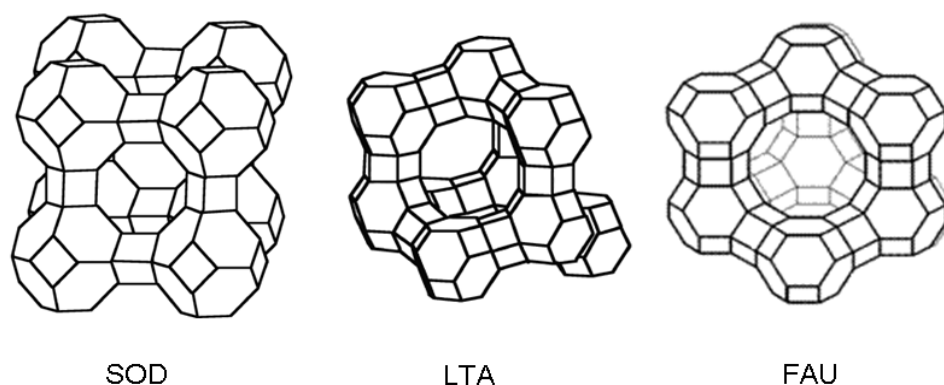


Figura 1.4. Algunas de las estructuras más conocidas de las zeolitas.

Se puede considerar que el origen de la técnica del nanomoldeo se remonta a los años 60 [26], al observarse la fuerte influencia que tenían los cationes metálicos presentes en el gel de síntesis de las zeolitas sobre la estructura final obtenida. La causa de esta influencia es que las especies catiónicas guían la polimerización y organización de las unidades estructurales básicas de las zeolitas, que poseen carácter aniónico [25].

Posteriormente, en la década de los 70, se observó que mediante la adición de cationes de alquilamonio al gel de síntesis, no sólo se podían sintetizar las zeolitas ya conocidas con una mayor proporción en silicio, sino que también se podían preparar una gran variedad de nuevas estructuras [27, 28]. En la mayoría de los casos, estas especies moleculares no actúan como verdaderas plantillas sino como agentes directores de estructura, ya que una misma molécula puede dar lugar a más de un tipo de estructura. En muy contadas ocasiones actúan como verdaderas plantillas ajustándose las dimensiones y forma de los poros de la zeolita a las dimensiones y forma de la molécula plantilla [29].

Síntesis de sílices mesoporosas ordenadas usando agregados moleculares como agentes directores de estructura: “soft-templating”

El término “*endotemplating*”, cuando se refiere a la preparación de materiales mesoporosos ordenados mediante el uso de surfactantes como plantillas, se denominada comúnmente “*soft-templating*”. Los surfactantes son moléculas anfifílicas que constan de una parte polar o hidrófila y otra apolar o hidrófoba. En contacto con el agua, y a una concentración adecuada (concentración micelar crítica), las moléculas forman agregados. Las partes hidrófilas se orientan hacia el exterior atraídas por las moléculas de agua y la partes hidrófobas se reúnen hacia el interior formando el corazón del agregado. Estas estructuras se denominan micelas (**Figura 1.5**).

Los surfactantes se pueden clasificar en base al estado en el que se encuentra su grupo polar en disolución [30]. Así, se habla de surfactantes catiónicos (aquellos que se disocian en un catión anfifílico y un anión que generalmente es de tipo halogenado), surfactantes aniónicos (en disolución acuosa se disocian en un anión anfifílico y en un catión, el cual suele ser un metal alcalino o un amonio cuaternario) y surfactantes no iónicos (aquellos que no forman iones en disolución acuosa ya que su parte hidrófila está formada por grupos polares no ionizables, tales como alcoholes, ésteres o éteres). Además de éstos, también se pueden utilizar copolímeros neutros de bloque para las síntesis de materiales mesoporosos ordenados en condiciones fuertemente ácidas. Unos de los más utilizados son los copolímeros de bloque consistentes en poli(óxido de etileno)_x-poli(óxido de propileno)_y-poli(óxido de etileno)_x, cuya denominación comercial genérica es *Pluronics*.

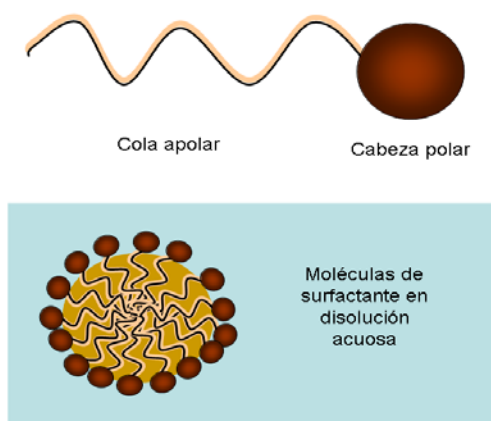


Figura 1.5. Esquema de la molécula de un surfactante y de la micela que forma en disolución acuosa.

El concepto fundamental que permite el diseño de una red porosa determinada es la forma que adoptan las micelas de los surfactantes en disolución [31]. Variando los parámetros de síntesis se obtienen diferentes mesofases o plantillas (**Figura 1.6**)

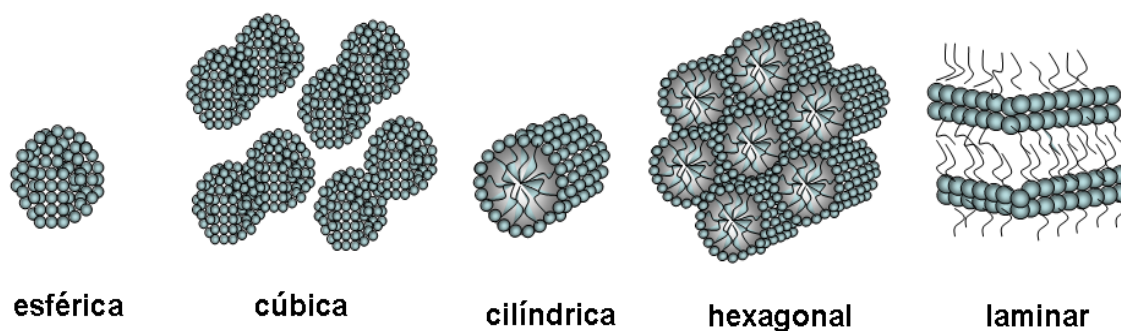


Figura 1.6. Diferentes fases o morfologías que pueden adoptar los surfactantes en disolución.

El mecanismo por el cual se forman este tipo de mesoestructuras fue descrito por Kresge y col. [32] mediante el modelo del cristal líquido. Según este modelo, bajo determinadas condiciones de concentración y temperatura, las micelas forman mesofases altamente ordenadas con propiedades intermedias entre cristal y líquido.

Las sílices mesoporosas se forman gracias a la interacción orgánica-inorgánica que se establece entre las moléculas de surfactante y los silicatos, que hace que éstos migren hacia las micelas y polimericen ocupando los espacios entre ellas.

Se han descrito dos mecanismos de formación denominados: “*True-Liquid Crystal Templating*” y “*Cooperative Self-Assembly*”. El primero corresponde al caso en el que el surfactante se encuentra formando cristales líquidos (esto ocurre a concentraciones por encima de la concentración micelar crítica) antes de añadir el precursor de silicio. En el segundo caso, el surfactante se encuentra en concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica, pero la adición de especies silicato al medio promueve la formación del cristal líquido gracias a las interacciones surfactante-precursor inorgánico. La formación de la mesofase ordenada es, por tanto, inducida por la adición de especies inorgánicas al medio.

En este último mecanismo destaca la importancia de la interacción entre la plantilla orgánica y las especies silicato [33]. La formación de los composites surfactante orgánico-sílice inorgánica va a depender de las interacciones electrostáticas entre las cargas de los surfactantes y los silicatos en disolución. Huo y col. [34] propusieron cuatro posibles interfases surfactante (S) - precursor inorgánico (I) basadas en interacciones electrostáticas:

Interacción S^+I^- : Interacción electrostática entre surfactantes catiónicos y especies inorgánicas aniónicas.

Interacción S^-I^+ : Interacción electrostática entre un surfactante aniónico y especies inorgánicas catiónicas.

Interacción $S^-X^+ I^-$ o $S^+X^- I^+$: Implican interacciones mediadas por contraiones. Esto permite el ensamblaje de surfactantes catiónicos con especies inorgánicas catiónicas usando un halogenuro como intermediario y surfactantes aniónicos con especies inorgánicas aniónicas usando cationes metálicos como puentes. Esta ruta permite la ampliación del rango de pH aplicable para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados.

Posteriormente, Pinnavaia y col. [35, 36] propusieron dos interacciones adicionales basadas en puentes de hidrógeno:

Interacción S^0T : puentes de hidrógeno entre aminas primarias y especies inorgánicas neutras mediadas por el disolvente.

Interacción $S^0(IX)^0$: Enlaces de hidrógeno entre los grupos éter (no cargados pero que pueden ser ionizados) y especies inorgánicas catiónicas.

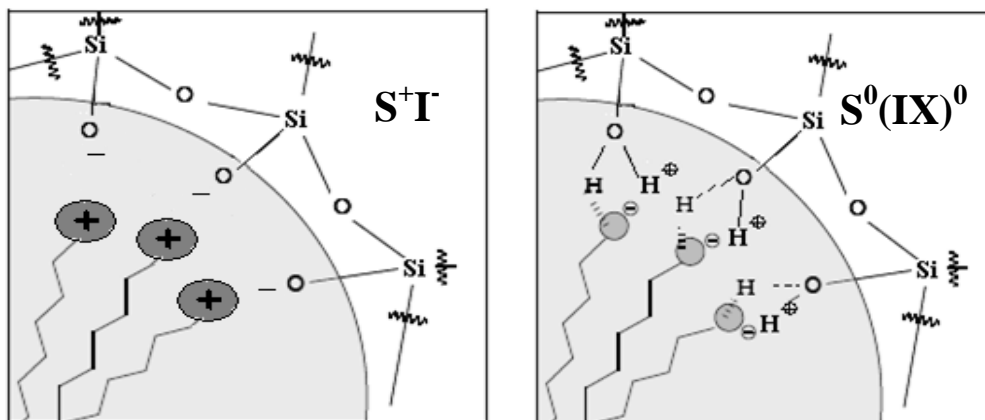


Figura 1.7. Algunos ejemplos de interacciones surfactante-especies silicato.

En la **Figura 1.7** se representan, por ser las más relevantes en el desarrollo de esta tesis doctoral, los esquemas de las interacciones tipo S^+T y $S^0(IX)^0$.

Por otro lado, Israelachvili y col. [37] propusieron un modelo microscópico en el que un parámetro de empaquetado micelar adimensional, g (**Ecuación 1.1**), puede racionalizar y predecir la estructura de las sílices sintetizadas y las condiciones necesarias para las transiciones de fase de las micelas “molde” representadas en la **Figura 1.6**.

$$g = V / a_0 l_c \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

Donde V es el volumen efectivo de la cadena hidrófoba del surfactante, a_0 es el área superficial agregable de la cabeza hidrófila y l_c es la longitud efectiva de la cadena hidrófoba. Estos parámetros no son constantes para un surfactante dado y están influidos por las condiciones de síntesis tales como fuerza iónica, pH, concentración o temperatura.

Por todo lo expuesto anteriormente, hay diferentes variables que afectan a las características finales de los materiales preparados por este método. Entre éstas podemos destacar la naturaleza y concentración de los reactivos, el pH, la temperatura de síntesis o el tiempo de reacción. Estas variables modifican las interacciones electrostáticas entre las cargas de los surfactantes y de los silicatos en disolución, y en consecuencia, la forma de las mesofases, pudiéndose diseñar una plantilla diferente mediante la variación de los parámetros de síntesis.

Los materiales preparados mediante “*soft templating*” poseen orden de largo alcance en cuanto a la disposición tridimensional de los poros. Así, las sílices mesoporosas resultantes son ordenadas (presentan una alta periodicidad en el sistema poroso) pero no cristalinas (las paredes son amorfas a nivel atómico).

La primera sílice mesoporosa ordenada preparada mediante “*soft templating*” fue sintetizada por científicos de la Mobil Oil Research and Development Corporation en 1992 [38]. Esta sílice se denominó Mobil Composition of Matter No.41 (MCM-41) y poseía una distribución de poros muy estrecha con un ordenamiento hexagonal unidimensional. Posteriormente, este mismo grupo sintetizó nuevos materiales mesoporosos ordenados mediante el uso de surfactantes catiónicos del tipo alquilamonio en medio básico, dando lugar a la familia MCM. Dependiendo de las condiciones de síntesis se obtienen estructuras hexagonales (MCM-41), cúbicas (MCM-48) o laminares (MCM-50). Estas sílices poseen una distribución regular de poros entre 2-10 nm y un espesor de pared de unos 2-4 nm. La sílice más relevante de esta familia, atendiendo a su uso como plantilla para la síntesis de materiales de carbono, es la MCM-48.

La fase hexagonal es la más estable a bajas concentraciones de surfactante, mientras que la laminar es la más común a altas concentraciones de surfactante. La cúbica es metaestable y por tanto más difícil de obtener. Para solventar este problema, el grupo del profesor Ryoo desarrolló un método alternativo para la síntesis de sílices mesoporosas con estructura análoga a la MCM-48. Esta familia de sílices se denominan Korean Institute of Technology (KIT) [39], presentan una síntesis altamente reproducible en un amplio rango de condiciones y poseen un tamaño de poro que puede llegar hasta los 12 nm.

Otra familia interesante de sílices mesoestructuradas es la serie SBA, que fue sintetizada por primera vez en 1998 en la Universidad de California (Santa Bárbara) por los profesores Zhao y Stucky. [40]. Estos materiales poseen tamaños de poro mayores que los de la familia MCM (desde 4,5 a los 50 nm) y tienen mayor estabilidad térmica gracias a su mayor espesor de pared (3-7 nm). Este tipo de sílices se obtienen mediante el uso de copolímeros de bloque neutros como plantilla y en medio fuertemente ácido. Dentro de este grupo encontramos diferentes tipos de sílice como la SBA-1, SBA-2, SBA-15 y SBA-16, entre otras. La sílice que ha suscitado mayor interés en el campo del nanomoldeo, dentro de esta familia, es la SBA-15.

Las anteriores familias de sílices mesoporosas ordenadas son las más relevantes para el presente trabajo; no obstante, existen muchos otros tipos de sílices mesoporosas ordenadas como son la familia Hexagonal Mesoporous Silica (HMS) [35], la Michigan State University Material (MSU) [41], la Folded Sheet Mesoporous Materials (FSM) [42], la Anionic Surfactant Templated Mesoporous Silica (AMS) [43], la Farleigh Dickinson University (FDU)[44] y la High Order Mode (HOM) [45], entre otras.

Síntesis de carbones mesoporosos ordenados mediante “soft-templating”

La síntesis de materiales de carbono mediante “soft-templating” no es tan flexible como en el caso de las sílices. Al igual que en la síntesis de sílices mesoporosas ordenadas, el éxito de la técnica radica en dos factores: (i) el ensamblaje cooperativo de las moléculas de surfactante y el precursor y (ii) la polimerización del precursor alrededor del cristal líquido. El problema es que no todos los precursores de carbono establecen este tipo de interacciones con las micelas debido a su baja densidad de grupos funcionales; además, las condiciones de formación del cristal líquido no son las óptimas para la polimerización de los precursores de carbono.

La primera síntesis de un carbón mesoporoso ordenado mediante “soft-templating” fue llevada a cabo por Dai y col. [46-49]. Como precursor carbonoso se utilizaron resinas fenol/formaldehído. Estas resinas poseen dos características que permiten realizar la síntesis: tienen una gran cantidad de grupos hidroxilo que interaccionan con las micelas y además polimerizan fácilmente con un alto grado de entrecruzamiento. A partir de dichas publicaciones se pueden encontrar numerosos trabajos sobre la preparación de materiales de carbono mediante esta técnica usando resinas fenólicas como precursor

carbonoso. No obstante, hay muy pocos trabajos en los que se usen otro tipo de precursores carbonosos.

1.3.2.2. “EXOTEMPLATING”: Uso de sólidos inorgánicos como moldes

La técnica de “exotemplating” consiste en utilizar materiales rígidos estructurados como plantilla o exoesqueleto para crear otro sólido confinado en su red porosa. El sólido generado es una réplica inversa del material utilizado como plantilla. El uso de sólidos inorgánicos porosos ordenados como moldes para la síntesis de carbones ordenados se denomina comúnmente “*hard-templating*”. Esta técnica constituye un avance sin precedentes en el diseño y preparación de carbones porosos ordenados, ya que tanto las zeolitas como las sílices mesoporosas ordenadas actúan como auténticos moldes [50]. En el caso anterior (“*soft-templating*”), las plantillas son flexibles y dependientes de las condiciones del medio, lo que hace que la predicción de las estructuras resultantes sea más complicada. Por otro lado, en principio, la técnica del “*hard-templating*” permite un control exacto de la porosidad y la estructura de los materiales de carbono resultantes en un amplio intervalo de tamaños de poro, desde el nanómetro hasta el micrómetro, en función de la plantilla utilizada.

De un modo general, mediante este método es posible preparar materiales de carbono microporosos (utilizando zeolitas como plantillas), mesoporosos (utilizando sílices u otros óxidos mesoporosos como plantillas) o macroporosos (utilizando ópalos de sílice o cristales coloidales como plantillas). La **Figura 1.8** muestra una visión esquemática de las posibilidades que nos brinda este método.

Como se ha comentado, el material de carbono es sintetizado en el interior de la red porosa de estas plantillas (o alrededor de las partículas en el caso de los carbones macroporosos). Así, tras retirar la plantilla, se pueden obtener materiales de carbono que se caracterizan por poseer una distribución de poros ordenada y periódica, réplica de las paredes del material que se usa como molde o plantilla. El procedimiento sintético general es el siguiente:

- síntesis de la plantilla.
- infiltración del sistema poroso con un precursor carbonoso.
- carbonización.
- eliminación de la plantilla.

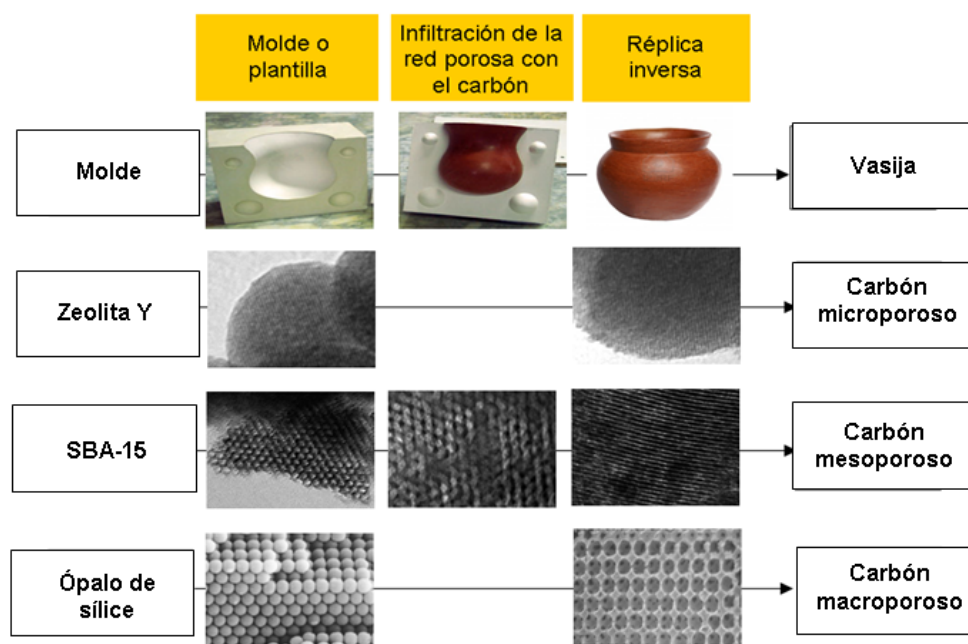


Figura 1.8. Representación esquemática del concepto de “*hard templating*”.

El precursor carbonoso utilizado ha de ser capaz de entrar en el sistema poroso de la plantilla. Para ello debe de tener un tamaño molecular adecuado y una correcta interacción con las paredes de ésta. Por otro lado, para garantizar la preservación de la estructura tras la eliminación de la plantilla, el grado de infiltración ha de ser elevado. La infiltración se puede llevar a cabo mediante dos métodos generales: infiltración líquida, o depósito químico en fase vapor (CVD, de las siglas en inglés).

La infiltración líquida consiste en impregnar la plantilla, previamente a la carbonización, con un precursor carbonoso líquido o una disolución del mismo. Algunos de los precursores más utilizados son la sacarosa, el alcohol furfurílico, resinas fenólicas, breas y acrilonitrilo.

La segunda posibilidad es el depósito o infiltración en fase vapor de carbono procedente de un hidrocarburo (por ejemplo: benceno, metano, propileno, acetileno, etc). El método CVD presenta ventajas sobre la infiltración líquida: menor número de etapas, mejor control de la cantidad de carbono introducido y menor contracción de la sílice.

En ambos casos, el material de carbono nanoestructurado final se obtiene disolviendo la plantilla con HF o NaOH.

La posibilidad de controlar la estructura porosa del producto resultante mediante la selección de la plantilla y de las condiciones de preparación, así como controlar la química superficial y la composición mediante la selección del precursor de carbono, hace a éste un método muy versátil y atractivo para la síntesis de nuevos materiales de carbono.

Carbones microporosos ordenados: replicación de zeolitas

Existen diversos trabajos que describen la pirólisis de diferentes precursores carbonosos en presencia de zeolitas [51-53], pero ha sido el grupo del profesor Kyotani [54-56] el que describió el primer ejemplo de síntesis de carbones microporosos con altas áreas superficiales ($2000 \text{ m}^2/\text{g}$) mediante técnicas diferentes a las de activación convencionales. Mediante un novedoso método de infiltración / carbonización, estos autores obtuvieron carbones microporosos ordenados que son una réplica fiel de la zeolita Y [54, 57]. Este procedimiento consiste en una primera etapa de impregnación líquida con alcohol furfúrico y su carbonización a 700°C y una segunda etapa de infiltración en fase vapor (CVD) con propileno y carbonización a 800°C . En estudios posteriores, estos autores optimizaron el proceso y replicaron de la microestructura de la zeolita en un solo paso mediante CVD con acetileno a temperatura moderada [58].

Se ha demostrado experimentalmente que para preparar carbones microporosos con un alto grado de orden estructural deben cumplirse una serie de requisitos: una suficiente infiltración de los poros de la zeolita con carbono [57]; una estructura tridimensional como la de las zeolitas Y y β [59]; unos tamaños de partícula de la zeolita pequeños para favorecer la difusión del precursor [60]; y finalmente, que el tamaño molecular del precursor carbonoso sea pequeño[61].

En la **Figura 1.9** se muestran, a modo de ejemplo, tres posibles estructuras carbonosas que se pueden sintetizar mediante esta técnica en función de la zeolita utilizada como plantilla.

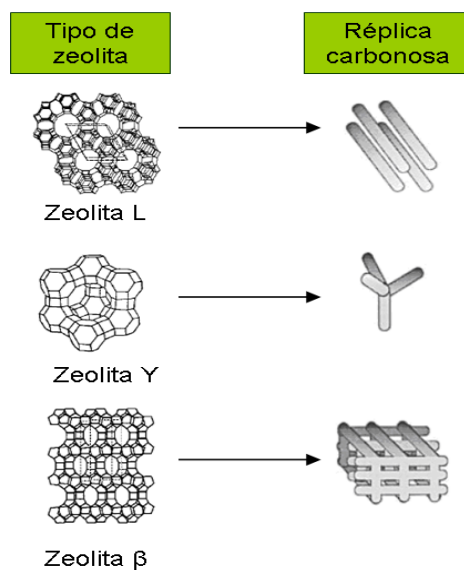


Figura 1.9. Diferentes tipos de carbón nanomoldeado a partir de los tres tipos de zeolitas distintas.

Carbones mesoporosos ordenados: replicación de sílices mesoporosas

El grupo del profesor Ryoo [62] fue el primero en describir la síntesis de carbones mesoporosos ordenados mediante la técnica del nanomoldeo. En este primer trabajo utilizaron la sílice MCM-48 como plantilla. Se comprobó que los carbones no eran réplicas exactas de la sílice, sino que la estructura cúbica Ia3d derivaba a una nueva estructura al eliminar la plantilla. La estructura resultante del carbón es también cúbica, pero con el grupo espacial $I4_1/a$ [63]. Como solución a las limitaciones de la MCM-48, los mismos autores propusieron la utilización de la sílice KIT-6 [39], que posee una red tridimensional muy abierta y mejor conectividad que su análoga.

La primera réplica carbonosa fiel a su respectiva plantilla de sílice (SBA-15 [40]) fue el carbón CMK-3 [64], sintetizado por el mismo grupo. Este resultado hizo que el uso de la SBA-15 como plantilla fuera objeto de una intensa investigación. En un principio se creyó que la estructura de la SBA-15 era similar a la de la MCM-41. Se había comprobado que la MCM-41 no era válida para el nanomoldeo puesto que genera un carbón microporoso desordenado [65]. Impéror-Clerc et col. [66] descubrieron que las paredes de la SBA-15 tenían una “corona microporosa” resultante del embebimiento parcial del bloque polietilenglicol del surfactante (*Pluronic*) en la pared mesoporosa de

la sílice. Al ser eliminado por calcinación genera microporos que interconectan los mesoporos. En la **Figura 1.10** se representan las estructuras de las sílices MCM-41 y SBA-15 y de los carbones resultantes tras la utilización de éstas como plantillas.

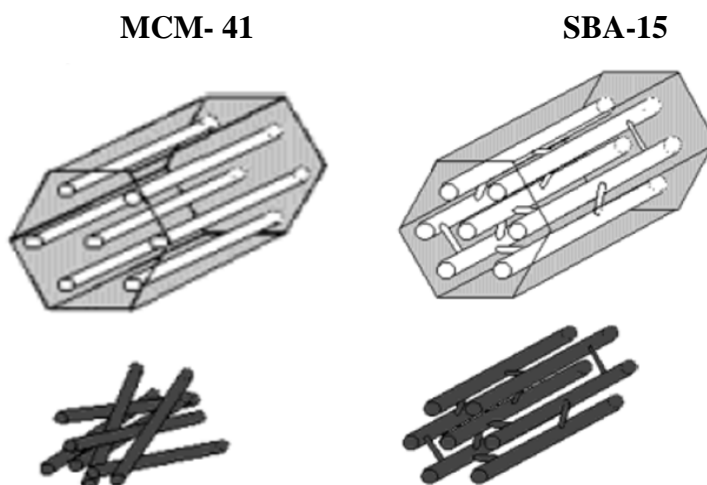


Figura 1.10. Diferencia estructural entre las sílices MCM-41 y SBA-15 y la consecuencia en sus carbones réplica.

Carbones macroporosos: replicación de cristales coloidales

La utilización de materiales macroporosos tridimensionales de sílice (ópalo de sílice inverso) o esferas de sílice como moldes permite la preparación de diferentes tipos de carbones nanoestructurados [67]. En la **Figura 1.11** se muestra uno de los posibles procesos de preparación de este tipo de materiales.

El proceso representado en la figura consta de varias etapas. En primer lugar se sintetizan esferas de poliestireno monodispersas (PS) dentro de cristales coloidales mediante depósito controlado. Los espacios entre las esferas de PS son rellenados con un sol de sílice y, tras la hidrólisis y condensación de ésta, se eliminan las esferas de PS mediante calcinación, obteniéndose un molde de sílice tridimensional [68]. A partir de este molde se pueden obtener diferentes materiales de carbono en función del grado de infiltración del mismo.

Existen otras posibilidades, como la publicada por Zakhidov y col. [69] en la que se replican directamente las partículas de sílice, o la presentada por Yu y col. [70] a la que alteraron la localización de los sitios ácidos y obtuvieron réplicas de carbono con

diferentes morfologías al inducir diferentes procesos de polimerización del precursor carbonoso en el molde de cristal coloidal.

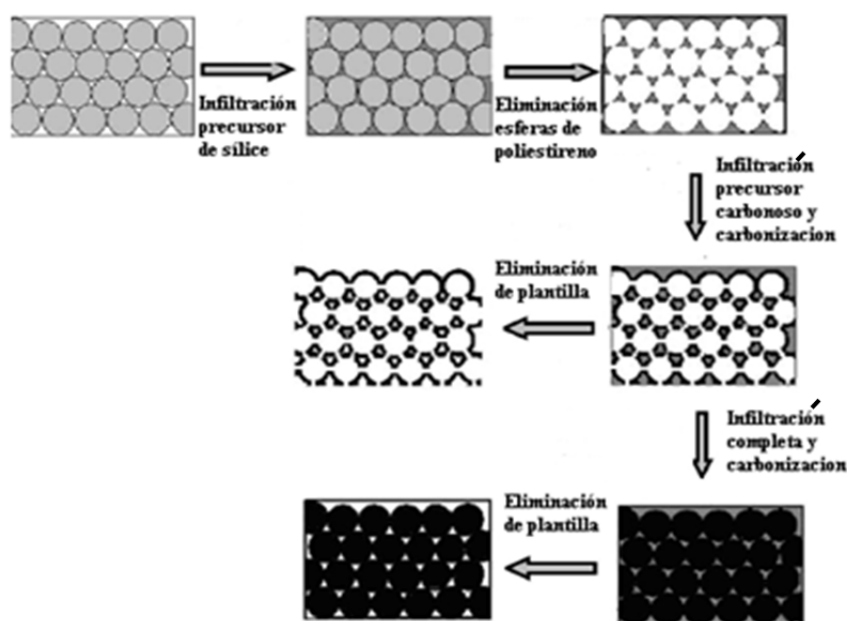


Figura 1.11. Esquema general del proceso de moldeo de carbones macroporosos. (referencia 68)

1.3.2.3. Materiales de carbono jerárquicos

Utilizando las plantillas comentadas anteriormente se obtendrían, en principio, materiales carbonosos con un único tamaño de poro. Esto es debido a que, en general, estas plantillas son sólidos cristalinos con un solo tamaño de poro, un único espesor de pared o un único tamaño de partícula. Una porosidad jerárquica, consistente en poros ordenados e interconectados, sería ideal para multitud de procesos. Estos materiales podrían presentar unas difusiones muy rápidas de los compuestos desde el exterior de la partícula hacia los centros activos y viceversa. Los carbones jerárquicos, especialmente los que poseen meso y microporos de tamaños definidos (bimodales), resultan muy interesantes ya que combinarían un excelente transporte de moléculas por parte de los mesoporos y altas áreas superficiales conferidas por los microporos. Además de las aplicaciones clásicas en adsorción, catálisis y separación, los carbones micro-mesoporosos ofrecen altos rendimientos en aplicaciones novedosas como adsorción de grandes moléculas hidrófobas [20, 71], almacenamiento de gases [72-74] baterías de

litio, y supercondensadores [50, 75-78], en las que la presencia de mesoporos y altas áreas superficiales son beneficiosos.

Por todo lo anteriormente expuesto, el desarrollo de métodos de síntesis de materiales jerárquicos es un tema de creciente interés [79-83]. El presente trabajo se enmarca en la preparación de aluminosilicatos y carbones jerárquicos micro-mesoporosos. En este punto es importante destacar que la investigación en la síntesis de sílices y otros materiales inorgánicos jerárquicos [84-96] está mucho más desarrollada que en el caso de los materiales carbonosos. Y precisamente en la preparación de materiales de carbono jerárquicos es donde se centra, principalmente, la temática de la presente tesis doctoral.

Existen varias estrategias para la preparación de este tipo de materiales carbonosos. Una de ellas es el desarrollo de microporos mediante la activación de carbones mesoporosos ordenados. Así, un carbón mesoporoso ordenado preparado mediante “*soft templating*” o *hard templating*” (**apartados 1.3.2.1 y 1.3.2.2** del presente capítulo) se somete a una activación (**apartado 1.3.1.1**), generando así microporosidad en la estructura mesoporosa ordenada. En este método, se puede ajustar la estructura mesoporosa mediante la elección de la plantilla mesoporosa, y la microporosidad mediante un control preciso de las condiciones de activación física [73, 97-100] o química [74, 100-105]. Un problema que presenta este método es el deterioro gradual de la estructura mesoporosa ordenada al realizar la activación y que llega, en algunas ocasiones, a causar el colapso de la estructura. En esta tesis doctoral (**Capítulo 4**) se lleva a cabo un estudio sistemático de este método de preparación de carbones bimodales y se desarrolla una ruta sintética alternativa para solucionar el problema planteado.

Otra estrategia para la preparación de carbones jerárquicos es el co-ensamblaje tricomponente en “*soft templating*” para obtener composites carbón/sílice en una sola etapa. Existen varios trabajos que demuestran que la presencia de tetraetilortosilicato (TEOS) en un sistema fenol-formaldehído/Pluronic presenta ventajas en la síntesis de carbones mesoporosos ordenados mediante “*soft templating*” (**apartado 1.3.2.1** del presente capítulo). La adición de TEOS no sólo proporciona una plantilla de refuerzo que consolida el carbón mesoporoso ordenado sino que, debido a la interacción que establece con los grupos hidroxilo del precursor carbonoso, se entremezcla con éste

generando microporosidad en los carbones finales [48, 106, 107]. Esta estrategia está mucho menos explorada que la primera y se ha centrado exclusivamente en el uso de resinas fenol-formaldehído, que son altamente contaminantes. En la presente tesis doctoral se ha abordado este método de preparación mediante la utilización de precursores carbonosos no contaminantes y derivados de la biomasa (**Capítulo 6**).

En los dos métodos expuestos anteriormente, la mesoporosidad está altamente controlada por la plantilla, mientras que la microporosidad resultante es menos predecible. La herramienta del “*hard templating*”, usando sólidos inorgánicos jerárquicos como plantillas, permitiría un control simultáneo tanto de la micro como de la mesoporosidad. Esta estrategia lleva implícita una etapa previa de preparación de sílices jerárquicas que actúen como plantilla. Como se ha comentado anteriormente, la preparación de sólidos con sistemas porosos interconectados en varias escalas está más desarrollada en sílices que en carbones. A continuación se muestran varios ejemplos de este tipo de materiales:

Sílices meso-macroporosas. Estas sílices poseen una porosidad bimodal compuesta por mesoporos de alrededor de 3-4 nm y poros mayores (meso-macroporos) alrededor de 30-80 nm, generados por el empaquetado de las partículas mesoporosas primarias. La distribución de tamaños de poro es ajustable mediante la variación del pH y la naturaleza del surfactante [108, 109].

Sílices trimodales. Se han llegado a preparar sílices con tres tamaños diferentes de poro mediante el empleo de una combinación de surfactantes y partículas coloidales como plantillas [110]. Estas sílices están constituidas por una distribución bimodal de mesoporos y otra de macroporos,

(Alumino) silicatos micro-mesoporosos. Dentro de este grupo podemos distinguir materiales con tres tipos de estructuras: (i) materiales mesoporosos ordenados con paredes cristalinas, (ii) zeolitas mesoporosas y (iii) materiales con núcleo de zeolita y corteza mesoporosa. A continuación se indican algunos métodos para la preparación de éstos materiales.

(i) *Materiales mesoporosos ordenados con paredes cristalinas*. Estos materiales están formados por canales mesoporos ordenados cuyas paredes, a su vez, poseen canales microporosos ordenados. Se pueden sintetizar mediante:

Mezclas de surfactantes. En este método se combinan en un mismo medio de síntesis agentes directores de estructura para la obtención de zeolitas y surfactantes para la obtención de sílices mesoporosas ordenadas. Este método no da muy buenos resultados debido a que la formación de la zeolita y de la sílice mesoporosa son procesos competitivos, resultando generalmente en mezclas físicas de ambas fases [111, 112].

Recristalización de las paredes amorfas de sílices mesoporosas ordenadas. Consiste en impregnar la pared de una sílice mesoporosa ordenada con una molécula directora de estructura y someter la mezcla a un tratamiento hidrotérmico. El principal problema de este método es la baja estabilidad hidrotérmica de las sílices mesoporosas ordenadas utilizadas como precursores [113-115].

Siembra de zeolitas. En este caso se preparan precursores de zeolita sin llegar a su completa cristalización y posteriormente se añaden surfactantes a la disolución. De esta manera, las unidades estructurales básicas preexistentes en el medio cristalizan alrededor de las micelas dando materiales micro-mesoporosos. Al igual que en el caso del uso de surfactantes mixtos, el principal problema es la formación de mezclas físicas de ambas fases [116, 117]. Dentro de esta técnica también existen ejemplos que proceden de manera similar, en los cuales una zeolita totalmente cristalizada se trata hidrotérmicamente en presencia de un surfactante. Esto ocasiona la disolución parcial de la zeolita y la posterior recristalización de las unidades básicas alrededor de las micelas de surfactante [118].

(ii) *zeolitas mesoporosas.* En este caso, los métodos de síntesis se centran en la generación de mesoporos en zeolitas:

Impresión molecular con partículas de carbón. Se añaden al gel de síntesis de una zeolita partículas de carbón con un tamaño entre 10 y 50 nm. La zeolita cristaliza atrapando estas partículas en su interior y, tras ser eliminadas por calcinación, originan mesoporos dentro de la estructura microporosa ordenada de la zeolita. Uno de los problemas de este método es la preparación de las nanopartículas de carbono [119, 120].

Desilicación o desaluminización de zeolitas. El método más común para la obtención de zeolitas mesoporosas es la extracción selectiva de átomos de la red cristalina de las mismas. Se pueden extraer los átomos de silicio mediante tratamientos básicos fuertes [121, 122], o los átomos de aluminio mediante tratamientos ácidos fuertes [123]. Esta

extracción de átomos de la red genera mesoporosidad intracristalina. Esta vía es muy sencilla pero destructiva y afecta a la selectividad de forma que poseen las zeolitas.

(iii) *Materiales con núcleo de zeolita y corteza mesoporosa de sílice*. Estos materiales están constituidos por un núcleo de zeolita rodeado de una capa mesoporosa de sílice. Existen sólo unos pocos trabajos sobre el desarrollo de estos materiales y, según las condiciones, la capa mesoporosa desarrollada puede ser ordenada o no. En general, el método de preparación consiste en la dispersión de partículas de zeolita en un medio similar al de la síntesis de sílices mesoporosos (**apartado 1.3.2.1**), desarrollándose una capa mesoporosa tipo MCM [124, 125] o una capa mesoporosa sin orden estructural [126, 127]. En la presente tesis doctoral se ha abordado la preparación de este tipo de materiales (**Capítulo 5**), centrándose en el desarrollo de capas mesoporosas ordenadas.

A pesar del extenso trabajo sobre la preparación de sólidos inorgánicos jerárquicos que existe, son escasos los trabajos que utilizan este tipo de materiales como plantillas para la preparación de carbones. Además, la mayoría de estos trabajos versan sobre la replicación de sílices meso/macroporosos [109, 126-129]. Son pocos los estudios sobre la replicación de aluminosilicatos micro-mesoporosos y además, ninguno de los existentes consigue replicar completamente la plantilla empleada. Por ejemplo, Yu y col [130] prepararon aluminosilicatos formados por un núcleo de silicalita-1 y una corteza mesoporosa que utilizaron como plantilla. Intentaron replicar su estructura porosa usando fenol como precursor carbonoso, pero no consiguieron replicar la estructura microporosa interna del núcleo de zeolita. Sakthivel y col. utilizaron como plantilla una MCM-48 con paredes que incorporaban unidades estructurales básicas de zeolita [115]. Al igual que en el caso anterior, no consiguieron replicar la microporosidad de la plantilla [131].

En la presente tesis doctoral se aborda el desarrollo de carbones jerárquicos micro-mesoporosos mediante “*hard templating*” de aluminosilicatos micro-mesoporosos (**Capítulo 5**) centrándonos en el estudio del método de infiltración que permita la replicación tanto de la mesoporosidad como de la microporosidad de la plantilla.

Bibliografía

- [1] Marbán G, Ania CO. Otra clasificación de materiales carbonosos. Boletín del Grupo Español del Carbón 2008;9:2-13.
- [2] Bansal RC, Donnet J-B, Stoeckli F. Active carbon. New York. Marcel Dekker. 1988.
- [3] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). Pure Appl Chem 1985;57(4):603-19.
- [4] Lewis JS, Vaidyaraman S, Lackey WJ, Agrawal PK, Freeman GB, Barefield EK. Chemical vapor deposition of boron-carbon films using organometallic reagents. Mater Lett 1996;27(6):327-32.
- [5] Dubinin MM, Kadlec O. New ways in determination of the parameters of porous structure of microporous carbonaceous adsorbents. Carbon 1975;13(4):263-5.
- [6] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. Carbon 1992;30(7):1111-8.
- [7] Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Nomex polyaramid as a precursor for activated carbon fibres by phosphoric acid activation. Temperature and time effects. Microporous Mesoporous Mat 2004;75(1-2):73-80.
- [8] Ahmadpour A, Do DD. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. Carbon 1996;34(4):471-9.
- [9] Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. Carbon 2003;41(2):267-75.
- [10] Lillo-Ródenas MA, Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH. Carbon 2001;39(5):751-9.
- [11] Lozano-Castelló D, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. Carbon 2001;39(5):741-9.
- [12] Miura K, Hayashi J, Hashimoto K. Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives. Carbon 1991;29(4-5):653-60.
- [13] Nakagawa H, Watanabe K, Harada Y, Miura K. Control of micropore formation in the carbonized ion exchange resin by utilizing pillar effect. Carbon 1999;37(9):1455-61.
- [14] Villar-Rodil S, Denoyel R, Rouquerol J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Fibrous carbon molecular sieves by chemical vapor deposition of benzene. Gas separation ability. Chem Mater 2002;14(10):4328-33.
- [15] Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Carbon Molecular Sieves for air separation from nomex aramid fibers. J Colloid Interface Sci 2002;254(2):414-6.
- [16] Villar-Rodil S, Navarrete R, Denoyel R, Albiniak A, Paredes JI, Martínez-Alonso A, et al. Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. Microporous Mesoporous Mat 2005;77(2-3):109-18.
- [17] Nguyen C, Do DD. Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells. Carbon 1995;33(12):1717-25.
- [18] Marsh H, Rand B. The process of activation of carbons by gasification with CO₂-I. Gasification of pure polyfurfuryl alcohol carbon. Carbon 1971;9(1):47-61.
- [19] Marsh H, Rand B. The process of activation of carbons by gasification with CO₂-II. The role of catalytic impurities. Carbon 1971;9(1):63-77.
- [20] Tamai H, Kakii T, Hirota Y, Kumamoto T, Yasuda H. Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules. Chem Mater 1996;8(2):454-62.
- [21] Hulicova D, Oya A. The polymer blend technique as a method for designing fine carbon materials. Carbon 2003;41(7):1443-50.
- [22] Pekala RW. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. J Mater Sci 1989;24(9):3221-7.
- [23] Schuth F. Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. Angew Chem-Int Edit 2003;42(31):3604-22.
- [24] Ferey G, Cheetham AK. Porous materials - Prospects for giant pores. Science 1999;283(5405):1125-6.
- [25] David O, Lynne BM, Ch B. Atlas of zeolite framework types. Elsevier Science. 2007.
- [26] Breck DW. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. John Wiley & Sons. 1974.

- [27] Flanigen EM. Molecular Sieves. Am. Chem. Soc. 1973.
- [28] Rollmann LD. Inorganic Compounds with Unusual Properties-II. Am. Chem. Soc. 1979.
- [29] Schüth F, Sing K, Weitkamp J. Handbook of porous solids. Weinheim. Wiley-VCH. 2002.
- [30] Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. Microporous Mesoporous Mat 2005;77(1):1-45.
- [31] Pasquali RC, Bregni C, Serrao R. Geometry of micelles and other amphiphilic assemblies. Acta Farm Bonaerense 2005;24(1):19-30.
- [32] Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature 1992;359(6397):710-2.
- [33] Behrens P. Voids in variable chemical surroundings: mesoporous metal oxides. Angew Chem-Int Edit 1996;35(5):515-8.
- [34] Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Demuth DG, Feng P, Gier TE, et al. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. Chem Mater 1994;6(8):1176-91.
- [35] Tanev PT, Pinnavaia TJ. A neutral templating route to mesoporous molecular-sieves. Science 1995;267(5199):865-7.
- [36] Bagshaw SA, Prouzet E, Pinnavaia TJ. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. Science 1995;269(5228):1242-4.
- [37] Israelachvili JN, Mitchell DJ, Ninham BW. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. J Chem Soc, Faraday Trans 1976;72:1525-68.
- [38] Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, et al. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. J Am Chem Soc 1992;114(27):10834-43.
- [39] Kim TW, Kleitz F, Paul B, Ryoo R. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. J Am Chem Soc 2005;127(20):7601-10.
- [40] Zhao DY, Feng JL, Huo QS, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science 1998;279(5350):548-52.
- [41] A. Bagshaw S. Bimodal pore systems in non-ionically templated [Si]-MSU-X mesoporous silica through biomimetic synthesis in weakly ionic solutions. Chem Commun 1999;(18):1785-6.
- [42] Yanagisawa T, Shimizu T, Kuroda K, Kato C. The preparation of alkyltrimethylammonium kaneite complexes and their conversion to microporous materials. Bull Chem Soc Jpn 1990;63(4):988-92.
- [43] Garcia-Bennett AE, Terasaki O, Che S, Tatsumi T. Structural investigations of AMS-n mesoporous materials by transmission electron microscopy. Chem Mater 2004;16(5):813-21.
- [44] Yu C, Tian B, Fan J, Stucky GD, Zhao D. Nonionic block copolymer synthesis of large-pore cubic mesoporous single crystals by use of inorganic salts. J Am Chem Soc 2002;124(17):4556-7.
- [45] El-Safty S. Review on the key controls of designer copolymer-silica mesophase monoliths (HOM-type) with large particle morphology, ordered geometry and uniform pore dimension. J Porous Mater 2008;15(4):369-87.
- [46] Liang C, Hong K, Guiochon GA, Mays JW, Dai S. Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers. Angew Chem-Int Edit 2004;43(43):5785-9.
- [47] Liang C, Dai S. Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding Interaction. J Am Chem Soc 2006;128(16):5316-7.
- [48] Górka J, Fenning C, Jaroniec M. Influence of temperature, carbon precursor/copolymer ratio and acid concentration on adsorption and structural properties of mesoporous carbons prepared by soft-templating. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp 2009;352(1-3):113-7.
- [49] Xie M, Dong H, Zhang D, Guo X, Ding W. Simple synthesis of highly ordered mesoporous carbon by self-assembly of phenol-formaldehyde and block copolymers under designed aqueous basic/acidic conditions. Carbon 2011;49(7):2459-64.
- [50] Nishihara H, Kyotani T. Templated nanocarbons for energy storage. Adv Mater 2012;24(33):4473-98.
- [51] Enzel P, Bein T. Poly(acrylonitrile) chains in zeolite channels: polymerization and pyrolysis. Chem Mater 1992;4(4):819-24.

- [52] Johnson SA, Brigham ES, Ollivier PJ, Mallouk TE. Effect of micropore topology on the structure and properties of zeolite polymer replicas. *Chem Mater* 1997;9(11):2448-58.
- [53] Rodriguez-Mirasol J, Cordero T, Radovic LR, Rodriguez JJ. Structural and textural properties of pyrolytic carbon formed within a microporous zeolite template. *Chem Mater* 1998;10(2):550-8.
- [54] Kyotani T, Nagai T, Inoue S, Tomita A. Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels. *Chem Mater* 1997;9(2):609-15.
- [55] Ma ZX, Kyotani T, Tomita A. Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y. *Carbon* 2002;40(13):2367-74.
- [56] Matsuoka K, Yamagishi Y, Yamazaki T, Setoyama N, Tomita A, Kyotani T. Extremely high microporosity and sharp pore size distribution of a large surface area carbon prepared in the nanochannels of zeolite Y. *Carbon* 2005;43(4):876-9.
- [57] Ma Z, Kyotani T, Tomita A. Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite. *Chem Commun* 2000;0(23):2365-6.
- [58] Hou P-X, Yamazaki T, Orikasa H, Kyotani T. An easy method for the synthesis of ordered microporous carbons by the template technique. *Carbon* 2005;43(12):2624-7.
- [59] Kyotani T, Ma Z, Tomita A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites. *Carbon* 2003;41(7):1451-9.
- [60] Garsuch A, Klepel O, Sattler RR, Berger C, Gläser R, Weitkamp J. Synthesis of a carbon replica of zeolite Y with large crystallite size. *Carbon* 2006;44(3):593-6.
- [61] Ducrot-Boisgontier C, Parmentier J, Delmotte L, Patarin J. Influence of chemical vapour infiltration conditions of acetylene on the structural and textural properties of EMT-type zeolite nanocasted carbon replica. *J Mater Sci* 2009;44(24):6571-5.
- [62] Ryoo R, Joo SH, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J Phys Chem B* 1999;103(37):7743-6.
- [63] Kaneda M, Tsubakiyama T, Carlsson A, Sakamoto Y, Ohsuna T, Terasaki O, et al. Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the spaces of MCM-48 by electron crystallography. *J Phys Chem B* 2002;106(6):1256-66.
- [64] Jun S, Joo SH, Ryoo R, Kruk M, Jaroniec M, Liu Z, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J Am Chem Soc* 2000;122(43):10712-3.
- [65] Kruk M, Dufour B, Celer EB, Kowalewski T, Jaroniec M, Matyjaszewski K. Synthesis of mesoporous carbons using ordered and disordered mesoporous silica templates and polyacrylonitrile as carbon precursor. *J Phys Chem B* 2005;109(19):9216-25.
- [66] Impéror-Clerc M, Davidson P, Davidson A. Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. *J Am Chem Soc* 2000;122(48):11925-33.
- [67] Stein A. Sphere templating methods for periodic porous solids. *Microporous Mesoporous Mat* 2001;44-45(0):227-39.
- [68] Veloso CM, Rangel MD. Preparation of porous carbon by sequential templating. *Quim Nova* 2009;32(8):2133-41.
- [69] Zakhidov AA, Baughman RH, Iqbal Z, Cui CX, Khayrullin I, Dantas SO, et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science* 1998;282(5390):897-901.
- [70] Yu J-S, Kang S, Yoon SB, Chai G. Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter. *J Am Chem Soc* 2002;124(32):9382-3.
- [71] Wang X, Lee JS, Tsouris C, DePaoli DW, Dai S. Preparation of activated mesoporous carbons for electrosorption of ions from aqueous solutions. *J Mater Chem* 2010;20(22).
- [72] Gadiou R, Saadallah SE, Piquero T, David P, Parmentier J, Vix-Guterl C. The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons. *Microporous Mesoporous Mat* 2005;79(1-3):121-8.
- [73] Xia KS, Gao QM, Song SQ, Wu CD, Jiang JH, Hu J, et al. CO₂ activation of ordered porous carbon CMK-1 for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(1):116-23.
- [74] Choi M, Ryoo R. Mesoporous carbons with KOH activated framework and their hydrogen adsorption. *J Mater Chem* 2007;17:4204-9.
- [75] Lv Y, Zhang F, Dou Y, Zhai Y, Wang J, Liu H, et al. A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitor application. *J Mater Chem* 2012;22(1):93-9.

- [76] Banham D, Feng F, Burt J, Alsrayheen E, Birss V. Bimodal, templated mesoporous carbons for capacitor applications. *Carbon* 2010;48(4):1056-63.
- [77] Xing W, Qiao SZ, Ding RG, Li F, Lu GQ, Yan ZF, et al. Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons. *Carbon* 2006;44(2):216-24.
- [78] Xing W, Huang CC, Zhuo SP, Yuan X, Wang GQ, Hulicova-Jurcakova D, et al. Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes. *Carbon* 2009;47(7):1715-22.
- [79] Zhao Y, Jiang L. Hollow micro/nanomaterials with multilevel interior structures. *Adv Mater* 2009;21(36):3621-38.
- [80] Yuan ZY, Su BL. Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials. *J Mater Chem* 2006;16(7):663-77.
- [81] Berenguer Murcia Á. Ordered porous nanomaterials: The merit of small. *ISRN Nanotechnology* 2013;2013:1-29.
- [82] Li H, Xi Ha, Zhu S, Wen Z, Wang R. Preparation, structural characterization, and electrochemical properties of chemically modified mesoporous carbon. *Microporous Mesoporous Mat* 2006;96(1-3):357-62.
- [83] Li Y, Fu Z-Y, Su B-L. Hierarchically structured porous materials for energy conversion and storage. *Adv Funct Mater* 2012;22(22):4634-67.
- [84] Serrano DP, Escola JM, Pizarro P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chem Soc Rev* 2013.
- [85] Perez-Ramirez J, Christensen CH, Egeblad K, Christensen CH, Groen JC. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem Soc Rev* 2008;37(11):2530-42.
- [86] Peng H, Xu L, Zhang L, Zhang K, Liu Y, Wu H, et al. Synthesis of core-shell structured TS-1@mesocarbon materials and their applications as a tandem catalyst. *J Mater Chem* 2012;22(28):14219-27.
- [87] Na K, Choi M, Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Microporous Mesoporous Mat* 2013;166(0):3-19.
- [88] Moller K, Bein T. Mesoporosity - a new dimension for zeolites. *Chem Soc Rev* 2013.
- [89] Mitsudome T, Kaneda K. Advanced core-shell nanoparticle catalysts for efficient organic transformations. *ChemCatChem* 2013;DOI: 10.1002/cctc.201200724.
- [90] Lopez-Orozco S, Inayat A, Schwab A, Selvam T, Schwieger W. Zeolitic materials with hierarchical porous structures. *Adv Mater* 2011;23(22-23):2602-15.
- [91] Khitev YP, Kolyagin YG, Ivanova II, Ponomareva OA, Thibault-Starzyk F, Gilson JP, et al. Synthesis and catalytic properties of hierarchical micro/mesoporous materials based on FER zeolite. *Microporous Mesoporous Mat* 2011;146(1-3):201-7.
- [92] Egeblad K, Christensen CH, Kustova M, Christensen CH. Templating mesoporous zeolites†. *Chem Mater* 2007;20(3):946-60.
- [93] Du X, He J. Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications. *Nanoscale* 2011;3(10):3984-4002.
- [94] Vernimmen J, Meynen V, Herregods SJF, Mertens M, Lebedev OI, Van Tendeloo G, et al. New insights in the formation of combined zeolitic/mesoporous materials by using a one-pot templating synthesis. *Eur J Inorg Chem* 2011;(27):4234-40.
- [95] Vernimmen J, Meynen V, Cool P. Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. *Beilstein J Nanotechnol* 2011;2:785-801.
- [96] Meynen V, Cool P, Vansant EF. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. *Microporous Mesoporous Mat* 2007;104(1-3):26-38.
- [97] Xia KS, Gao QM, Jiang JH, Hu J. Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. *Carbon* 2008;46(13):1718-26.
- [98] Xia KS, Gao QM, Wu CD, Song SQ, Ruan ML. Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon* 2007;45:1989-96.
- [99] Górka J, Jaroniec M. Hierarchically porous phenolic resin-based carbons obtained by block copolymer-colloidal silica templating and post-synthesis activation with carbon dioxide and water vapor. *Carbon* 2011;49(1):154-60.
- [100] Armandi M, Bonelli B, Karaindrou EI, Arean CO, Garrone E. Post-synthesis modifications of SBA-15 carbon replicas: Improving hydrogen storage by increasing microporous volume. *Catal Today* 2008;138(3-4):244-8.

- [101] Sevilla M, Fuertes AB. CO₂ adsorption by activated templated carbons. *J Colloid Interface Sci* 2012;366(1):147-54.
- [102] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas. *Microporous Mesoporous Mat* 2012;151:390-6.
- [103] Choma J, Gorka J, Jaroniec M, Zawislak A. Development of Microporosity in Mesoporous Carbons. *Top Catal* 2010;53(3-4):283-90.
- [104] Gorka J, Zawislak A, Choma J, Jaroniec M. KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating. *Carbon* 2008;46(8):1159-61.
- [105] Jin J, Tanaka S, Egashira Y, Nishiyama N. KOH activation of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their enhanced electrochemical properties. *Carbon* 2010;48(7):1985-9.
- [106] Liu RL, Shi YF, Wan Y, Meng Y, Zhang FQ, Gu D, et al. Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas. *J Am Chem Soc* 2006;128(35):11652-62.
- [107] Ting C-C, Wu H-Y, Vetrivel S, Saikia D, Pan Y-C, Fey GTK, et al. A one-pot route to synthesize highly ordered mesoporous carbons and silicas through organic-inorganic self-assembly of triblock copolymer, sucrose and silica. *Microporous Mesoporous Mat* 2010;128(1-3):1-11.
- [108] Perez-Cabero M, Hungria AB, Morales JM, Tortajada M, Ramon D, Moragues A, et al. Interconnected mesopores and high accessibility in UVM-7-like silicas. *J Nanopart Res* 2012;14(8).
- [109] Lee J, Kim J, Hyeon T. A facile synthesis of bimodal mesoporous silica and its replication for bimodal mesoporous carbon. *Chem Commun* 2003;(10):1138-9.
- [110] Kuang D, Brezesinski T, Smarsly B. Hierarchical porous silica materials with a trimodal pore system using surfactant templates. *J Am Chem Soc* 2004;126(34):10534-5.
- [111] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach. *Microporous Mesoporous Mat* 1999;27(2-3):181-92.
- [112] Beck JS, Vartuli JC, Kennedy GJ, Kresge CT, Roth WJ, Schramm SE. Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. *Chem Mater* 1994;6(10):1816-21.
- [113] Klotstra KR, vanBekkum H, Jansen JC. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization. *Chem Commun* 1997;(23):2281-2.
- [114] Wang S, Dou T, Li Y, Zhang Y, Li X, Yan Z. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite. *J Solid State Chem* 2004;177(12):4800-5.
- [115] Sakthivel A, Huang SJ, Chen WH, Lan ZH, Chen KH, Lin HP, et al. Direct synthesis of highly stable mesoporous molecular sieves containing zeolite building units. *Adv Funct Mater* 2005;15(2):253-8.
- [116] Guo WP, Xiong CR, Huang LM, Li QZ. Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures. *J Mater Chem* 2001;11(7):1886-90.
- [117] Liu Y, Pinnavaia TJ. Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability. *J Mater Chem* 2002;12(11):3179-90.
- [118] Perez-Ramirez J, Verboekend D, Bonilla A, Abello S. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators. *Adv Funct Mater* 2009;19(24):3972-9.
- [119] Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, Ståhl K, Pehrson S, Dahl S, et al. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. *Chem Mater* 2001;13(12):4416-8.
- [120] Jacobsen CJH, Madsen C, Houzvicka J, Schmidt I, Carlsson A. Mesoporous zeolite single crystals. *J Am Chem Soc* 2000;122(29):7116-7.
- [121] Groen JC, Peffer LAA, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp* 2004;241(1-3):53-8.
- [122] Groen JC, Abelló S, Villaescusa LA, Pérez-Ramírez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous Mesoporous Mat* 2008;114(1-3):93-102.
- [123] Janssen AH, Koster AJ, de Jong KP. Three-dimensional transmission electron microscopic observations of mesopores in dealuminated zeolite Y. *Angew Chem-Int Edit* 2001;40(6):1102-4.

- [124] Kloetstra KR, Zandbergen HW, Jansen JC, van Bekkum H. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. *Microporous Mat* 1996;6(5-6):287-93.
- [125] Zhang Y, Liu Y, Li Y. Synthesis and characteristics of Y-zeolite/MCM-48 biporous molecular sieve. *Appl Catal A-Gen* 2008;345(1):73-9.
- [126] Fuertes AB. Template synthesis of mesoporous carbons with a controlled particle size. *J Mater Chem* 2003;13(12):3085-8.
- [127] Abellan G, Carrillo AI, Linares N, Serrano E, Garcia-Martinez J. Hierarchical control of porous silica by pH adjustment: Alkyl polyamines as surfactants for bimodal silica synthesis and its carbon replica. *J Solid State Chem* 2009;182(8):2141-8.
- [128] Taguchi A, Smått JH, Lindén M. Carbon monoliths possessing a hierarchical, fully interconnected porosity. *Adv Mater* 2003;15(14):1209-11.
- [129] Pérez-Cabero M, García-García FR, Vie D, Rodríguez-Ramos I, Beltrán D, Amorós P. Nano-sized mesoporous carbon particles with bimodal pore system and semi-crystalline porous walls. *Mater Lett* 2008;62(17-18):2935-8.
- [130] Yu JS, Yoon SB, Lee YJ, Yoon KB. Fabrication of bimodal porous silicate with silicalite-1 core/mesoporous shell structures and synthesis of nonspherical carbon and silica nanocases with hollow core/mesoporous shell structures. *J Phys Chem B* 2005;109(15):7040-5.
- [131] Sakthivel A, Huang S-J, Yen H-L, Wu P-H, Cheng C-L, Liu S-B. Replication of bimodal porous carbon material from mesoporous/microporous aluminosilicate composite. *Nanosci Nanotechnol Lett* 2011;3(6):788-93.

2. Objetivos y planteamiento de la memoria

2. Objetivos y planteamiento de la memoria

Como se ha comentado en la Introducción, las aplicaciones actuales de los materiales carbonosos exigen el ajuste y la optimización de sus propiedades en función de los requerimientos en cada aplicación. Esto implica el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que permitan un control preciso de las propiedades finales de los carbones en términos de porosidad, estructura, química superficial, etc. En este contexto, el desarrollo de materiales de carbono con estructura porosa jerárquica resulta de especial interés gracias al potencial que presentan. Dentro de las distintas posibilidades, los materiales con una microporosidad uniforme (donde se produzcan los fenómenos de adsorción) y otra región uniforme de mesoporos (que faciliten el transporte de moléculas hacia y desde los microporos) son de especial interés en múltiples aplicaciones. Por lo tanto, es interesante disponer de métodos de síntesis que permitan preparar estos materiales con distribuciones bimodales (micro-meso) de tamaños de poro de una manera controlada y reproducible. Entre los métodos de control de la porosidad, la técnica del nanomoldeo es un procedimiento muy prometedor para alcanzar dicho fin. Así, en la presente tesis doctoral se plantea como objetivo general la **preparación de materiales de carbono con distribuciones jerárquicas en el intervalo de los micro-mesoporos mediante técnicas de nanomoldeo**.

Para abordar este objetivo general se plantean tres estrategias diferentes, y en base a esto se divide la presente memoria en tres bloques:

Desarrollo de la microporosidad en carbones mesoporosos ordenados (Capítulo 4)

Esta primera estrategia consiste en el desarrollo de la microporosidad de carbones mesoporosos ordenados preparados mediante “*hard-templating*”. Los métodos de activación, tanto física como química, son bien conocidos para la preparación de adsorbentes carbonosos a partir de diversos precursores. Sin embargo, no han sido estudiados en profundidad para carbones mesoporosos ordenados. Esto aconseja realizar un estudio sistemático del efecto de las variables de activación en este tipo de

materiales, haciendo especial hincapié en la preservación de su estructura mesoporosa ordenada tras el proceso de activación. Además, en la presente tesis doctoral se propone un método novedoso y muy efectivo, que consiste en la activación directa de los composites carbón/sílice con el objetivo de conservar mejor la estructura mesoporosa durante el tratamiento agresivo de activación.

En este bloque se establecen como **objetivos específicos**:

- Establecer las condiciones óptimas de activación, tanto física como química, que permitan simultáneamente el desarrollo de la microporosidad de carbones mesoporosos ordenados y la conservación de la estructura mesoporosa inicial.
- Establecer las condiciones de activación química de los composites carbón/sílice para conseguir un alto desarrollo de la microporosidad y un alto grado de preservación de la estructura mesoporosa.

Síntesis de aluminosilicatos jerárquicos y replicación de los mismos para la obtención de carbones micro-mesoporosos (Capítulo 5)

Otra vía para la síntesis de carbones micro-mesoporosos es la réplica de plantillas con distribuciones bimodales de microporos y mesoporos. Esta estrategia resulta novedosa ya que en la bibliografía, hasta hoy en día, aparecen muy pocos trabajos sobre la réplica de este tipo de plantillas, y los existentes no consiguen una replicación simultánea de la micro y la mesoporosidad de las mismas.

En base a lo comentado, esta parte del trabajo se divide en dos apartados claramente diferenciados: Por un lado se llevó a cabo un estudio sobre la síntesis de plantillas con distribuciones de poro bimodales, y por otro se estudió la replicación de las plantillas sintetizadas. Los **objetivos específicos** dentro de este segundo bloque son:

- Desarrollar diferentes métodos de síntesis, basados en el proceso sol-gel, para la preparación de aluminosilicatos con sistemas interconectados de micro-mesoporos.

- Establecer las condiciones óptimas para la síntesis de aluminosilicatos con sistemas interconectados de micro-mesoporos y que posean una estructura ordenada en ambos sistemas de poros.
- Establecer las condiciones de infiltración óptimas que permitan el llenado de toda la porosidad de las plantillas bimodales.

Síntesis “one-pot” de carbones jerárquicos mediante co-ensamblaje de silicatos - copolímeros de bloque - precursor carbonoso (Capítulo 6)

Una tercera estrategia consiste en evaluar la posibilidad de sintetizar carbones micro-mesoporosos en una sola etapa mediante “*soft-templating*”. Este procedimiento supone un ahorro de tiempo y energía considerable ya que se evita la síntesis previa de la plantilla y los tratamientos de activación post-síntesis para la generación de la microporosidad. Además, se abordó la posibilidad de utilizar compuestos derivados de la biomasa como alternativa a las resinas fenólicas utilizadas comúnmente para la síntesis de carbones porosos mediante el método de “*soft-templating*”.

Como **objetivos específicos** en este bloque se plantean:

- Establecer las variables de síntesis que permitan la preparación de carbones con porosidad bimodal mediante “*soft-templating*”, haciendo especial hincapié en la determinación del precursor carbonoso más apropiado.
- Ajustar la porosidad del carbón resultante a través de la modificación de las interacciones entre el surfactante, el precursor carbonoso y el precursor de sílice mediante cambios en la naturaleza y concentración del precursor.

En todos los bloques se ha planteado como **objetivo adicional** la caracterización de los materiales bimodales obtenidos y establecer relaciones entre las variables de síntesis y las características texturales y estructurales de los carbones finales.

En cuanto a la organización de la presente memoria, en el **Capítulo 1** se revisan los diferentes métodos disponibles para el control de la porosidad en materiales de carbono, prestando especial importancia a la técnica del nanomoldeo. En el presente **Capítulo 2**

se plantean los objetivos del trabajo y la organización de la memoria. En el **Capítulo 3** se exponen los diferentes métodos de síntesis y técnicas de caracterización utilizadas en la presente tesis doctoral. En los **Capítulos 4, 5 y 6** se recogen los resultados obtenidos a lo largo del presente trabajo y su discusión. El trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral ha dado lugar a 5 artículos, y la presente memoria se presenta como un compendio de los mismos divididos en tres bloques según su temática. En la **Tabla 2.1** se resumen los índices de calidad de las revistas en las que se encuentran publicados dichos artículos, incluyendo el puesto que ocupa cada una en su respectiva disciplina.

Tabla 2.1 Revistas que recogen las publicaciones incluidas en la presente memoria y sus índices de calidad (2013)

Capítulo	Publicación	Índice de impacto	Puesto/ nº revistas total	Área
Capítulo 4	<i>Microporous and Mesoporous Materials</i> 151 (2012) 390-396	3.285	39/232	Materials Science, Multidisciplinary
	<i>Carbon</i> 50 (2012) 3826-3835	5.378	21/232	Materials Science, Multidisciplinary
Capítulo 5	<i>Enviado a publicación</i>	-	-	-
	<i>Enviado a publicación</i>	-	-	-
Capítulo 6	<i>Carbon</i> 54 (2013) 365-377	5.378	21/232	Materials Science, Multidisciplinary

Fuente: Journal Citation Reports 2013, www.accesowok.fecyt.es

Finalmente, el **Capítulo 7** recoge las conclusiones generales derivadas del presente trabajo.

3. Materiales y métodos

3. Materiales y métodos

3.1. Materiales

3.1.1. Agentes directores de estructura utilizados en “soft-templating”

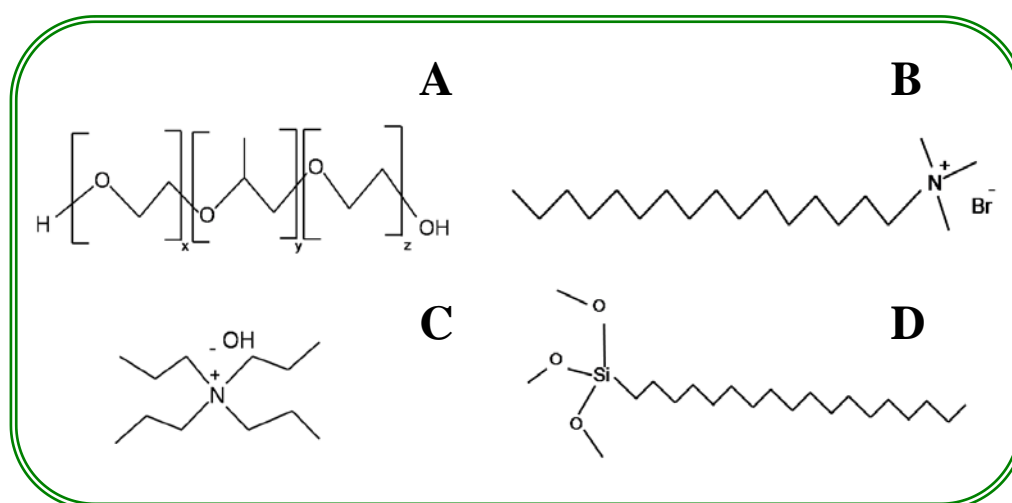


Figura 3.1. Agentes directores de estructura.

A) Pluronic (Pluronic P123, 435465 Aldrich, pureza 98 %, $M_n=5800$)

Los Pluronic® son una familia de copolímeros tribloque compuestos por óxido de etileno (PEO) y óxido de propileno (PPO) en diferentes proporciones. Para el presente trabajo se utilizó el P123, con formula molecular $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$. Los grupos PEO son hidrófilos, mientras que los bloques PPO son hidrófobos y tienden a agruparse en el interior de la micela. Se puede modular esta hidrofilia mediante cambios en el medio y así obtener diferentes disposiciones en las micelas. Es un surfactante neutro que funciona mediante interacciones por puentes de hidrógeno (interacción tipo $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^- \text{I}^0)$), y por este motivo son muy sensibles al pH del medio. En la presente memoria se ha utilizado como agente director de estructura para la síntesis de SBA-15 en medio fuertemente ácido.

B) Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, H5882 Sigma, pureza 98 %)

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, del inglés *Cetyl Trimetyl Ammonium Bromide*) es una sal de amonio cuaternaria con una larga cadena alquílica y por tanto es un surfactante iónico. En el presente trabajo se ha utilizado como agente director de estructura para la síntesis de MCM-48 en medio básico. Actúa mediante interacciones tipo S^+T^- , ensamblándose a los precursores de sílice mediante atracciones electrostáticas.

C) Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 254533 Sigma-Aldrich, 1M en H_2O)

El hidróxido de tetrapropilamonio es una amina cuaternaria que tiene como sustituyentes cuatro grupos propilo. Es un alquilamonio ampliamente empleado como agente director de estructura en síntesis de zeolitas. Permite la obtención de zeolitas con un alto contenido en silicio y ha sido utilizado en el presente trabajo para sintetizar silicalita-1.

D) Octadeciltrimetoxisilano ($C_{18}TMS$, 376213 Aldrich, pureza 90 %)

El octadeciltrimetoxisilano ($C_{18}TMS$) es un organosilicato que posee una larga cadena alquílica de 18 carbonos. Se puede emplear como agente director de estructura ya que se comporta como un surfactante gracias a su cadena hidrocarbonada. En la presente memoria ha sido utilizado para funcionalizar la silicalita-1

3.1.2. Moldes inorgánicos utilizados en “hard templating”

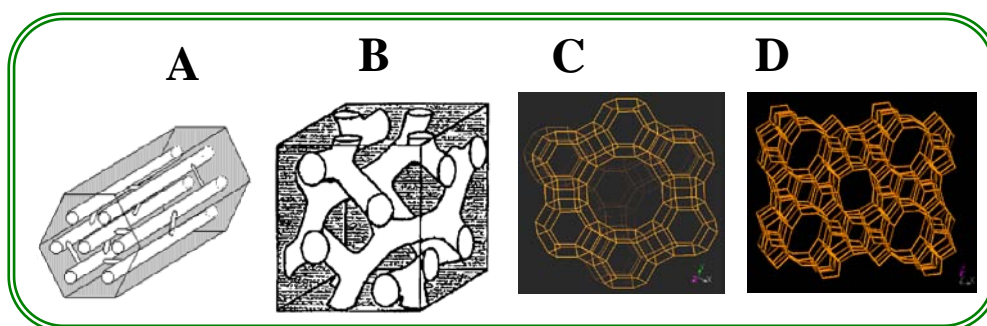


Figura 3.2. Plantillas inorgánicas sólidas (Figuras C y D procedentes de www.iza-online.org).

A) SBA-15

La SBA-15 es una sílice que tiene una estructura bidimensional hexagonal con un grupo espacial de simetría $p6mm$. Posee mesoporos cilíndricos rectos y de tamaño uniforme. Estos canales cilíndricos se encuentran interconectados con un sistema secundario de microporos. La SBA-15 sintetizada en este trabajo tiene un espesor de pared de alrededor de 3 nm y una distribución de tamaños de poro estrecha centrada a 10,9 nm. La elección de esta sílice para la preparación de carbones mesoporosos ordenados se fundamenta en su facilidad de síntesis, ya que es posible preparar de una sola vez gran cantidad de muestra y de manera reproducible. Además presenta unas propiedades texturales idóneas, un tamaño de poro grande, una distribución de tamaños de poro estrecha y un elevado volumen de mesoporos.

B) MCM-48

La MCM-48 es una sílice perteneciente a la familia MCM. Esta sílice tiene una estructura tridimensional centrada en el cuerpo con un grupo espacial de simetría $Ia3d$. Consiste en dos redes continuas e interpenetradas de canales porosos quirales, separadas por una pared inorgánica que tiene estructura de giroide. Posee una distribución de tamaños de poro estrecha centrada en 3,5 nm y un espesor de pared alrededor de 3 nm.

C) Zeolita Y (Molecular sieve Type Y, ammonium ion powder, 041901 Alfa Aesar)

La zeolita Y cristaliza en el grupo espacial $Fd3m$. La forma más común de este tipo de zeolitas es la sódica. Esto significa que presenta cationes sodio alojados en diferentes intersticios de sus canales porosos, que contrarrestan las cargas aniónicas generadas por la sustitución de los átomos de silicio (Si^{+4}) por átomos de aluminio (Al^{+3}). La zeolita Y utilizada en el presente estudio es comercial, se encuentra intercambiada con el ión amonio, posee un tamaño de poro de 1 nm y tiene estructura de faujasita (FAU).

D) Silicalita-1

La silicalita-1 es una zeolita tipo MFI que cristaliza en el grupo espacial $Pnma$. Es una zeolita con un contenido en silicio muy alto, por lo que tiene cierto carácter hidrófobo y poca acidez. Su estructura posee dos tipos de canales; unos rectos y circulares y otros sinusoidales y elípticos [1]. Tiene un tamaño de poro aproximado de 0,5 nm.

3.1.3. Precursores de sílice

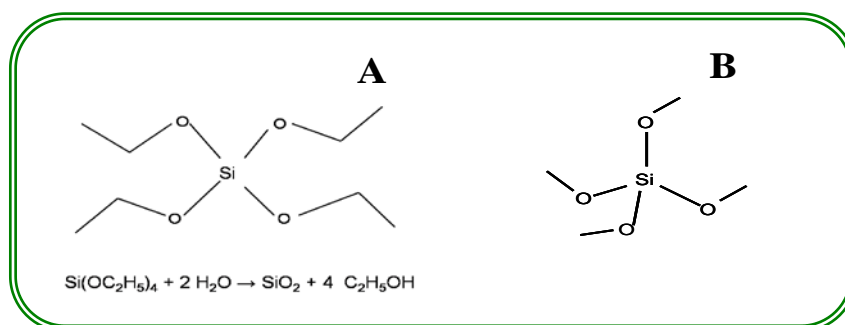


Figura 3.3. Precursores de sílice.

A) Tetraetilortosilicato (TEOS, 131903 Aldrich, pureza 98 %)

El tetraetilortosilicato (TEOS) es un alcóxido de silicio empleado como fuente de silicio para la preparación de sílices mesoporosas ordenadas. Los alcóxidos de silicio generan sílices con altas áreas superficiales y distribuciones de tamaños de poro homogéneas. Además, en contraposición con otros precursores de silicio, permite tiempos cortos de reacción y envejecimiento. En contacto con el agua se hidroliza para dar óxido de silicio y etanol. Controlando los parámetros de síntesis se puede controlar su velocidad de hidrólisis y posterior condensación.

B) Humo de sílice (Silica Fumed powder 0,2-0,3 μm , S5505 Sigma)

El carácter amorfo del óxido de silicio hace bastante complicada la predicción de su estructura. De manera general, se puede describir su estructura mediante tetraedros en los que el silicio está en el centro y el oxígeno en los vértices. En este trabajo se utilizó el humo de sílice como precursor para la síntesis de silicalita-1. Este tipo de óxido está compuesto por esferas primarias de sílice con un tamaño uniforme de entre 0,2-0,3 μm .

3.1.4. Precursores de carbono

3.1.4.1. Empleados en el depósito químico en fase vapor

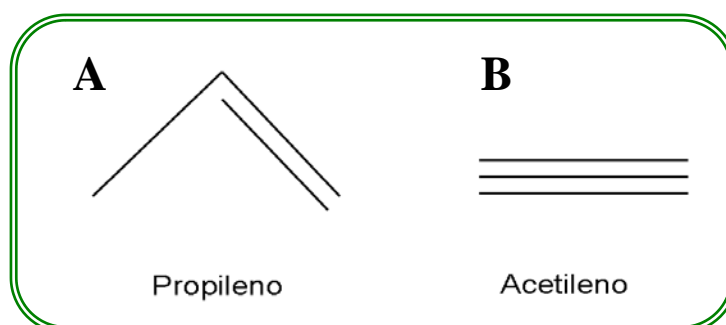


Figura 3.4. Precursores carbonosos para la deposición química en fase gas.

A) Propileno (Air liquide, pureza 99,5 %)

El propileno es un hidrocarburo perteneciente al grupo de los alquenos. Es uno de los compuestos más utilizados en la industria química ya que a partir de él se pueden obtener diferentes compuestos y materiales de interés.

B) Acetileno (Air liquide, pureza 99,5 %)

El acetileno es un hidrocarburo perteneciente al grupo de los alquinos, es inestable y por eso se suele comercializar disuelto en acetona. Es una molécula lineal y muy pequeña (0,22 nm).

3.1.4.2. Empleados en infiltración en fase líquida

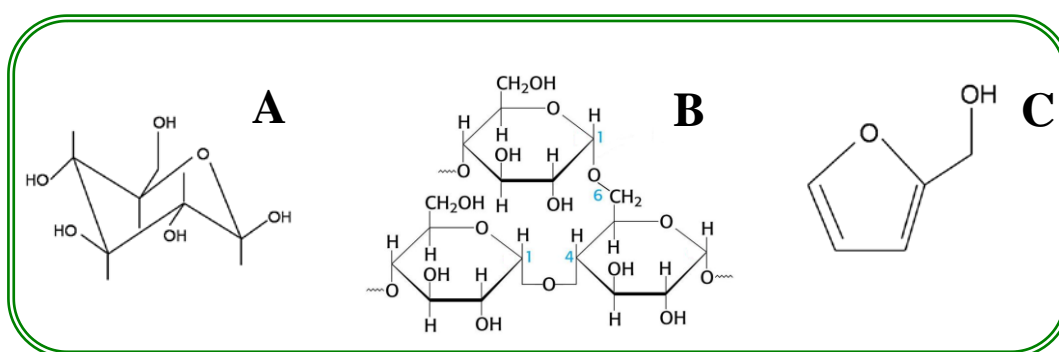


Figura 3.5. Precursores carbonosos para infiltración en fase líquida.

A) Glucosa (D-(+)-Glucose, G8270 Sigma Aldrich)

La glucosa es un sacárido perteneciente al grupo de las aldosas y presenta dos enantiómeros. En el presente trabajo se ha utilizado la D-glucosa. Es la unidad básica de muchos polímeros naturales y polimeriza fácilmente en medio ácido.

B) Almidón (Starch soluble, S9765 Sigma-Aldrich, $M_n=342,30$), (Starch from wheat unmodified, S5127 Sigma-Aldrich)

El almidón es un polisacárido constituido por dos polímeros diferentes de glucosa: la amilosa y la amilopectina. La amilosa presenta cadenas lineales de moléculas de glucosa enlazadas mediante enlaces glucosídicos (C_1-C_4). Es la parte soluble del almidón y forma cadenas helicoidales con los grupos hidroxilos hacia afuera. La amilopectina es la parte insoluble del almidón por ser un polímero muy ramificado. Consta de cadenas de glucosa con enlaces glucosídicos (C_1-C_4) y ramificaciones con enlaces C_1-C_6 .

En el presente trabajo se utilizaron dos tipos de almidón: un almidón de trigo sin modificar y un almidón soluble. Este último es un almidón de patata que ha sido parcialmente hidrolizado con ácido clorhídrico, por lo que las cadenas son más cortas y por lo tanto, es soluble en agua.

C) Alcohol furfurílico (Furfuryl alcohol, W249106 Aldrich, pureza $\geq 98\%$)

El alcohol furfurílico es un furano con un grupo hidroximetílico. Polimeriza fácilmente para formar alcohol polifurfurílico. Es un precursor muy utilizado para la infiltración líquida de diferentes plantillas.

D) Goma arábica (Branched Polisaccharide, G9752 Sigma, $M_n \approx 250$)

La goma arábica es un polisacárido compuesto de proporciones variables de galactosa, ramnosa, arabinosa y ácido glucurónico.

3.1.5. Otros materiales

A continuación se enumeran otros reactivos empleados en el presente trabajo:

KOH (8143530 Merck, powder, pureza del 85 %)

H_2SO_4 (84736 Sigma-Aldrich, disolución al 25 %)

HCl fumante (100317 Merck, disolución al 37 %)

HF (20319.291 AnalaR NORMAPUR, disolución al 48 %)

NaOH (S5881 Sigma-Aldrich, pellets, pureza ≥ 98 %)

NH₃ (105432 Merck, disolución al 25 %)

EtOH absoluto (20821321 AnalaR NORMAPUR, pureza > 98 %)

Agua Milli Q

Los gases utilizados en los diferentes tratamientos y en las caracterizaciones fueron:

Dióxido de carbono (Air Liquide, pureza de 99,998 %)

Argón (Air Liquide, pureza de 99,999 %).

Nitrógeno (Air Liquide, pureza de 99,999 %).

Aire (Air Liquide, pureza de 99,999 %).

3.2. Métodos de preparación de (aluminio)-sílices

Los materiales de (aluminio)-sílice preparados en esta tesis doctoral han sido utilizados como plantillas para la obtención de carbones porosos ordenados mediante la técnica de “*hard-templating*”. Sin embargo, no debemos olvidar que este tipo de materiales tienen múltiples aplicaciones por sí mismos en catálisis [2-5], separación de mezclas [6-8] y adsorción [9, 10].

Estas (aluminio)-sílices fueron sintetizadas mediante el método sol-gel en presencia de agentes directores de estructura comentado en el **apartado 1.3.2.1** de la Introducción. Este proceso tiene lugar a través de la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos adecuados [11]. Una vez que ha tenido lugar la primera reacción de hidrólisis, las etapas de hidrólisis y condensación sucesivas transcurren simultáneamente. De esta forma, la viscosidad de la disolución se ve incrementada gradualmente desde un sol (suspensión coloidal de nanopartículas de 1-100 nm) hasta formar una red porosa y rígida de gel. La **Figura 3.6** muestra diferentes reacciones del proceso sol-gel para el caso particular del silicio. La hidrólisis y condensación (olación y oxolación) generan productos de bajo peso molecular, tales como alcoholes y agua. Simultáneamente a estas reacciones de hidrólisis y condensación, se produce la formación de los composites surfactante orgánico-sílice inorgánica dirigida por las interacciones electrostáticas entre las cargas

de las cabezas hidrófilas de los surfactantes y los grupos silicato, tal como se ha explicado en el apartado **apartado 1.3.2.1** de la presente memoria.

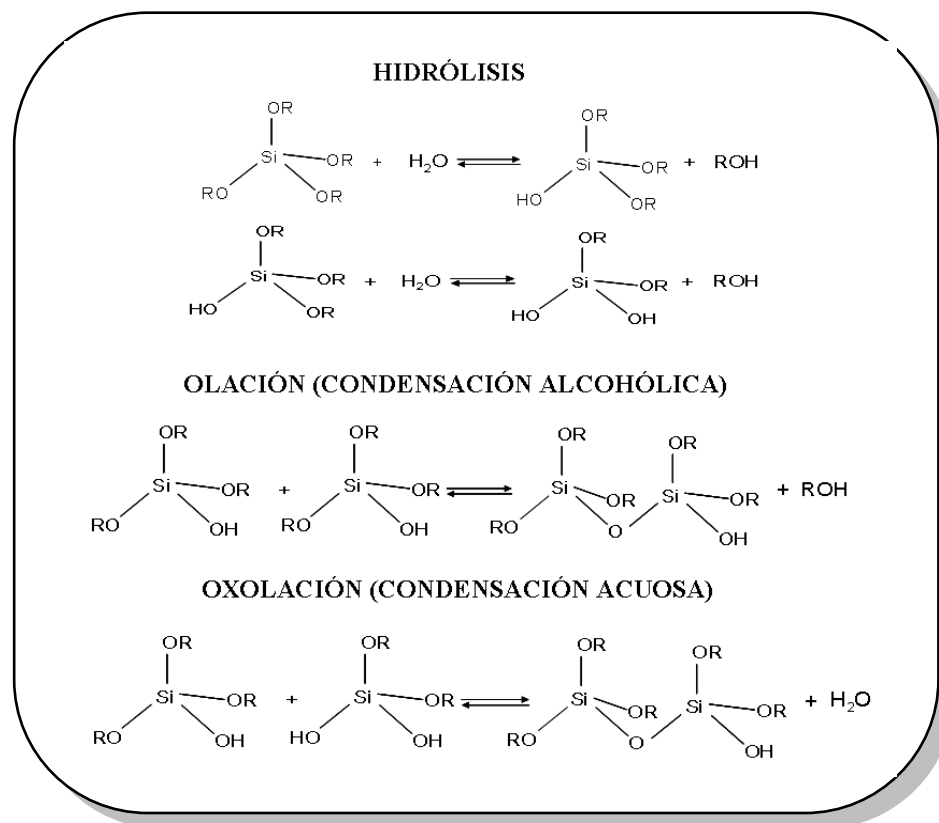


Figura 3.6. Reacciones de hidrólisis y condensación en el proceso sol-gel.

La temperatura y el pH del medio de reacción tienen un fuerte efecto sobre la síntesis de estos materiales. Estos parámetros van a afectar a la cinética de las reacciones (hidrólisis y condensación), la formación de las micelas del surfactante y las interacciones electrostáticas entre éstas y los silicatos.

A pH ácidos, la hidrólisis de los alcóxidos de silicio ocurre de manera muy rápida, pero la condensación es tan lenta que apenas tiene lugar la formación del gel. La hidrólisis da lugar a oligómeros estables que comienzan a interaccionar con las micelas del surfactante, sin llegar a darse la condensación [12]. Por este motivo, generalmente se realizan dos tratamientos hidrotérmicos: uno a temperatura moderada (etapa de síntesis) y otro a temperaturas elevadas (etapa de envejecimiento). La primera etapa, entre 20 y 45 °C, tiene como objeto favorecer la condensación de los precursores de sílice,

aumentando el tamaño de las partículas por procesos de alargamiento. En la etapa de envejecimiento se produce un incremento en el tamaño de poro al aumentar la movilidad de las moléculas del surfactante (mediante la variación de la temperatura y la duración de la etapa de envejecimiento se puede variar el tamaño de poro de la sílice final) y además se produce un aumento del orden estructural por entrecruzamiento y reestructuración [13].

A pH básicos ocurre lo contrario, la condensación es rápida mientras que la hidrólisis es lenta. Por tanto, la síntesis se suele realizar en una sola etapa hidrotérmica (etapa de envejecimiento).

La última etapa del proceso de preparación de (aluminio)-sílices es la eliminación del agente director de estructura mediante calcinación controlada. Es importante realizar un calentamiento progresivo y lento para evitar el colapso de la estructura del material.

3.2.1. Preparación de sílices mesoporosas ordenadas mediante “Sof-templating”

La síntesis de SBA-15 se llevó a cabo en medio fuertemente ácido (pH 0,06) en presencia de Pluronic P123® como agente director de estructura. Sobre el cristal líquido que forma el surfactante, se añade el precursor de sílice (TEOS), que se hidrolizará en forma de silicatos. En este rango de pH, los silicatos están protonados e interaccionan mediante puentes de hidrógeno con los grupos éter del Pluronic. Durante la etapa hidrotérmica de síntesis se produce la condensación del alcóxido. Los fragmentos óxido de polietileno (PEO) del surfactante forman una corona alrededor de las micelas, conectando unas micelas con otras [14]. Como muestra la **Figura 3.7**, esto hace que fragmentos del surfactante se inserten en la pared de la sílice, generando, tras la eliminación del surfactante, canales microporosos que conectan los mesoporos de la sílice. Tras la etapa de síntesis, se somete el gel a un tratamiento de envejecimiento hidrotérmico a temperaturas superiores. A altas temperaturas aumenta la movilidad de las cadenas del surfactante, lo que hace que aumente el tamaño de los mesoporos. Además, este aumento en la movilidad hace que el bloque PEO se introduzca en el interior de la micela causando una reducción de la microporosidad.

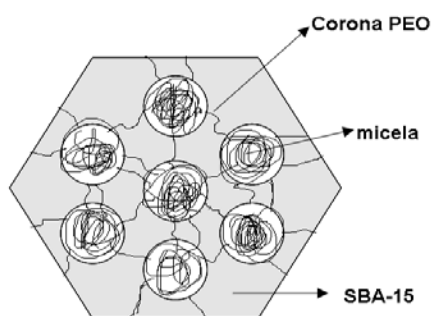


Figura 3.7. Representación esquemática de la interconexión de las micelas por parte del bloque PEO.

Parte experimental

La SBA-15 fue preparada por el método propuesto por Zhao y col. [15]. En la **Figura 3.8** se representa esquemáticamente el procedimiento experimental seguido y las relaciones molares de los reactivos.

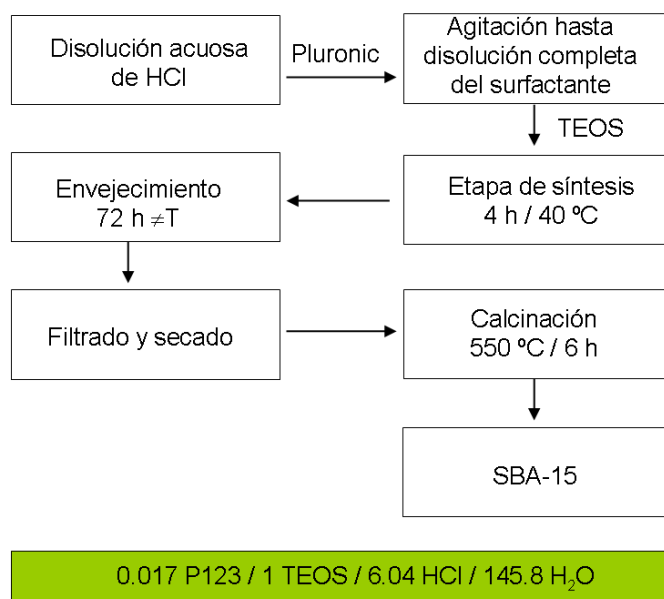


Figura 3.8. Representación esquemática de la síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15.

En un autoclave de 1 L se preparó una disolución acuosa fuertemente ácida con 735 mL de H₂O y 140 mL de HCl fumante (pH= 0,06), se añadieron 28 g de Pluronic P123 y se agitó hasta su completa disolución. Se gotearon poco a poco 59,5 g de TEOS sobre la disolución ácida y se dejó reaccionar a 40 °C durante 4 h. Tras la etapa de síntesis, la

mezcla se sometió a diferentes tratamientos hidrotérmicos durante 72 h con el objeto de determinar las condiciones óptimas para obtener una distribución estrecha de tamaños de mesoporo. Las temperaturas de envejecimiento seleccionadas fueron 110, 125 y 140 °C.

Finalizada la etapa de envejecimiento, se filtró la disolución y se calcinaron las muestras en una mufla en corriente de aire (250 mL/min) durante 6 h a 550 °C. Para la calcinación se empleó una rampa de calentamiento de 1 °C/min, puesto que velocidades mayores provocarían una eliminación demasiado repentina del surfactante y, en consecuencia, un colapso de la estructura.

Finalmente, se seleccionó la temperatura de tratamiento hidrotérmico de **125 °C** puesto que genera una SBA-15 con alto volumen de poros y una distribución muy estrecha de mesoporos centrada en 10,6 nm.

3.2.2. Aluminosilicatos micro-mesoporosos

Los aluminosilicatos bimodales sintetizados en el presente trabajo se prepararon mediante “*soft-templating*” de sílices mesoporosas ordenadas en presencia de partículas de zeolita (sintetizadas previamente) dispersas en el medio. Se pretende, por lo tanto, sintetizar una capa de sílice mesoporosa ordenada alrededor de las partículas microporosas de zeolita, lo que constituiría un excelente ejemplo de material híbrido con estructura de núcleo microporoso / corteza mesoporosa. Mediante esta estrategia, el núcleo microporoso se podría modificar simplemente variando la zeolita empleada (existe una gran variedad de zeolitas) y, por otro lado, mediante el cambio de las variables de síntesis se podría modificar la corteza mesoporosa.

El punto clave de la síntesis es la interacción entre el surfactante y la zeolita. Este factor determinará que la sílice mesoporosa, que se genera “*in situ*” en el medio de reacción, forme una capa alrededor de las partículas de zeolita y no obtengamos una mezcla de fases independientes. En base a esto, se plantearon dos vías diferentes para la preparación de estos materiales que difieren en la naturaleza de la interacción zeolita-surfactante: Un ensamblaje directo zeolita-surfactante mediante atracción electrostática y una funcionalización previa de la zeolita para provocar una interacción apolar surfactante-zeolita.

3.2.2.1. Ensamblaje directo zeolita-surfactante mediante atracción electrostática

Se utilizó el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como agente director de estructura para la preparación de una capa de MCM-48 alrededor de la zeolita Y. Este surfactante catiónico cumple una doble función. Primero, se desea que interaccione con la zeolita Y dispersa en el medio mediante atracción electrostática, ya que a pH básico la zeolita está desprotonada y el surfactante catiónico se ve atraído por ella (**Figura 3.9**). Por otro lado, se espera que actúe como agente director de estructura generando un recubrimiento mesoporoso alrededor de la zeolita. El problema que presenta este método es que la zeolita, al estar cargada negativamente, puede tender a dispersarse en el agua (**Figura 3.9**) y, consecuentemente, el surfactante formaría micelas consigo mismo en lugar de recubrir la zeolita.

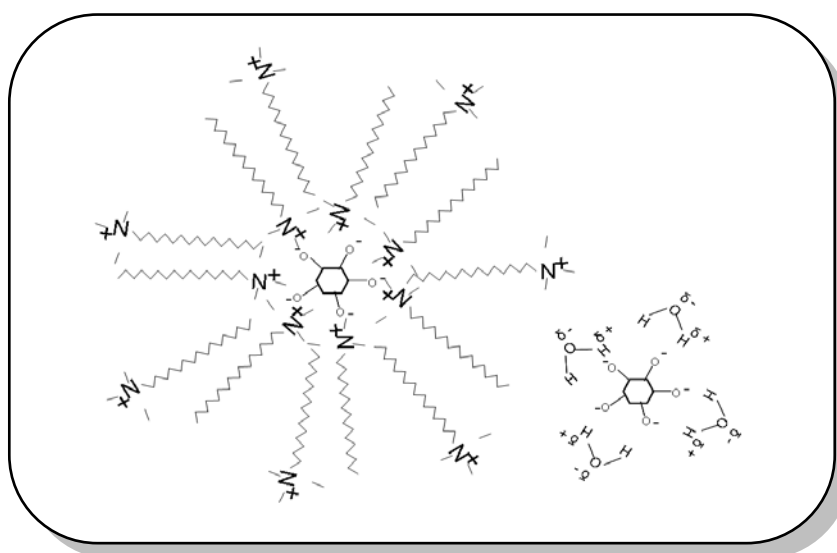


Figura 3.9. Esquema interacción electrostática zeolita Y – CTAB.

Parte experimental

Se llevó a cabo una síntesis convencional de MCM-48 [16], pero añadiendo diferentes cantidades de zeolita Y comercial al medio y modificando la duración del tratamiento hidrotérmico para evaluar sus efectos en la estructura final de los materiales.

En la **Figura 3.10** se representa esquemáticamente el procedimiento experimental seguido para la síntesis de estos aluminosilicatos y las relaciones molares de los reactivos empleados.

Diferentes cantidades de zeolita Y se dispersaron, mediante agitación vigorosa durante 1 h a temperatura ambiente, en 88 mL de una disolución acuosa de CTAB en NaOH. Las cantidades de zeolita añadidas corresponden a un 5, 8, 10, 15 y 20 % en peso sobre la sílice total final en el aluminosilicato. A continuación, se añadieron 10 mL de TEOS y se continuó agitando vigorosamente durante otros 30 min. El gel resultante se trató a 100 °C en autoclave durante diferentes tiempos (5, 12 y 24 h). El sólido se recuperó mediante filtración y el CTAB se eliminó mediante calcinación en aire, utilizando unas condiciones experimentales idénticas a las indicadas anteriormente para la SBA-15.

Como referencia, también se sintetizó MCM-48 siguiendo las mismas condiciones experimentales, pero omitiendo la adición de la zeolita.

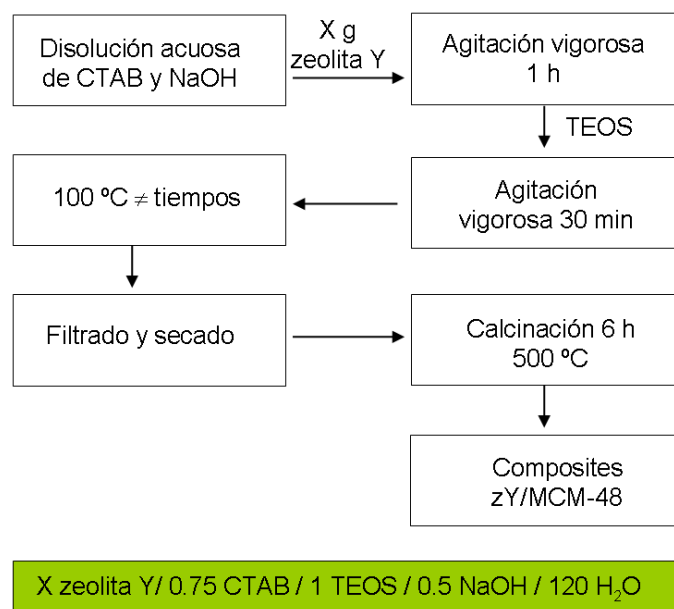


Figura 3.10. Representación esquemática de la síntesis de aluminosilicatos micro-mesoporosos mediante ensamblaje electrostático de la zeolita y el surfactante.

3.2.2.2. Funcionalización de la zeolita e interacción apolar surfactante-zeolita

La segunda estrategia planteada para la síntesis de aluminosilicatos micro-mesoporosos consistió en realizar una funcionalización previa de la zeolita con organosilanos para modificar su hidrofobicidad. Se realizó la funcionalización de la silicalita-1 con octadeciltrimetoxisilano (**Figura 3.11A**) para conferirle alta hidrofobicidad. Así, es de

esperar que los surfactantes tiendan a interaccionar (recubrir) con la zeolita funcionalizada a través de sus cadenas apolares (**Figura 3.11B**).

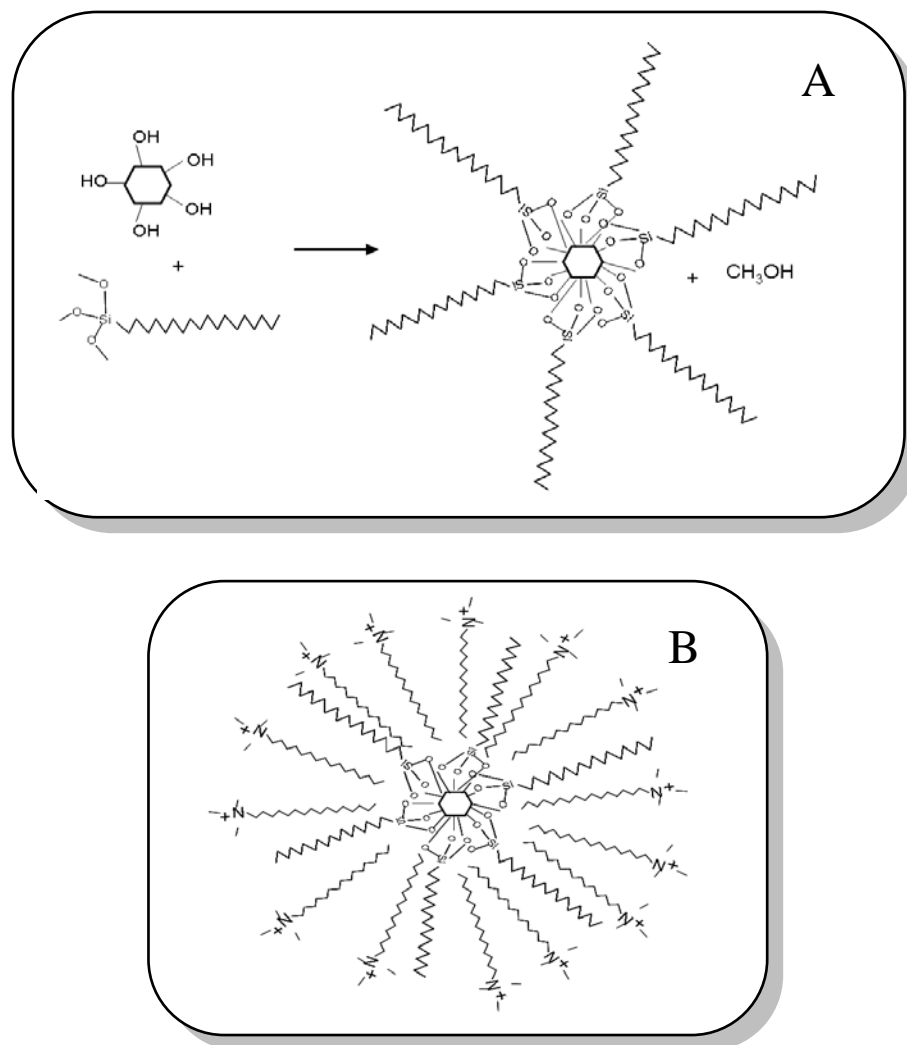


Figura 3.11. Representación esquemática de la funcionalización de la silicalita-1 y su posterior interacción con el surfactante catiónico.

Parte experimental

1. Síntesis de la zeolita silicalita-1

En la **Figura 3.12** se representa esquemáticamente el procedimiento experimental seguido para la preparación de la silicalita-1 y las relaciones molares de los reactivos empleados.

Se disolvió dióxido de silicio en una disolución acuosa de NaOH. Sobre esta disolución se añadió el agente director de estructura (hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH) y agua destilada. La mezcla se trató en autoclave a 165 °C durante 24 h. Finalmente, se filtró y se calcinó el sólido resultante en aire a 550 °C durante 5 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

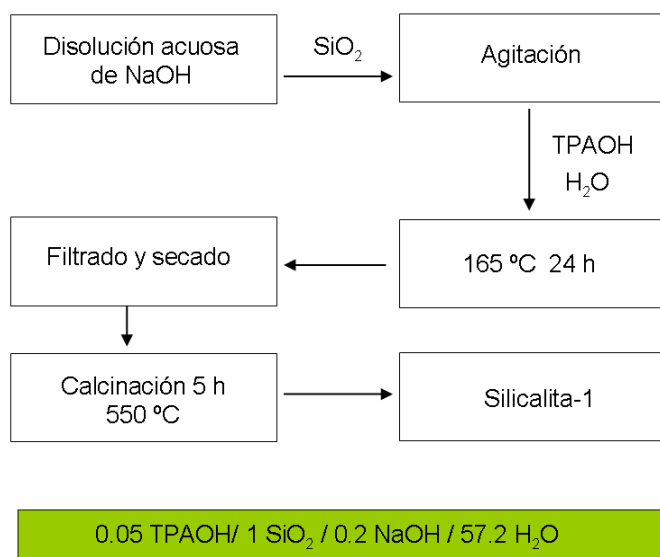


Figura 3.12. Representación esquemática de la síntesis de silicalita-1.

2. Funcionalización de la silicalita-1

En la **Figura 3.13** se representa el procedimiento experimental seguido para la funcionalización de la zeolita sintetizada en el apartado anterior. Así, a una mezcla de etanol/agua (92% EtOH) se añadió amoníaco hasta alcanzar pH=9. En esta disolución se dispersaron 0,5 g de silicalita-1 mediante sonicación durante 30 min y posterior agitación durante 2 horas. Una vez dispersa la zeolita, se añadieron diferentes cantidades de octadeciltrimetoxisilano (C₁₈TMS) para obtener un 20, 15, 10, 8 y 5 % en peso sobre la cantidad de aluminosilicato final. Se agitó vigorosamente durante 6 horas a temperatura ambiente y se filtró para recuperar la sílice funcionalizada.

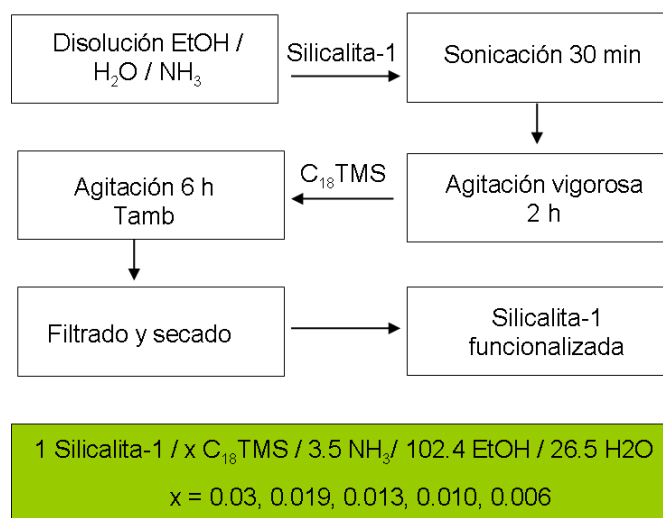


Figura 3.13. Representación esquemática del procedimiento sintético para la obtención de silicalita-1 funcionalizada.

3. Formación del recubrimiento mesoporoso

La **Figura 3.14** esquematiza el procedimiento seguido para generar un recubrimiento mesoporoso tipo MCM-48 alrededor de la silicalita-1 funcionalizada (silicalita-C18). Se estudió el efecto de la cantidad de agente director de estructura (CTAB) y de precursor de sílice (TEOS) sobre la formación de la sílice mesoporosa. Al igual que en el caso anterior, el objetivo es formar una capa de MCM-48 alrededor de las partículas de zeolita, evitando que la formación de la sílice mesoporosa tenga lugar de forma independiente a las partículas de zeolita.

A una disolución acuosa de amoníaco (pH=11) se añadieron diferentes cantidades de CTAB. Tras la completa disolución del surfactante se añadieron 0,05 g de silicalita-1 funcionalizada y se agitó durante 2 h vigorosamente para proceder a su dispersión. Las relaciones en peso CTAB/silicalita-C18 estudiadas fueron 10, 15 y 20 %. A continuación, se fijó la cantidad de CTAB en el medio y se añadió TEOS en distintas proporciones TEOS/silicalita-C18 (20, 25 y 30 % en peso). Finalmente, se filtró y se calcinó el sólido resultante en aire a 550 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

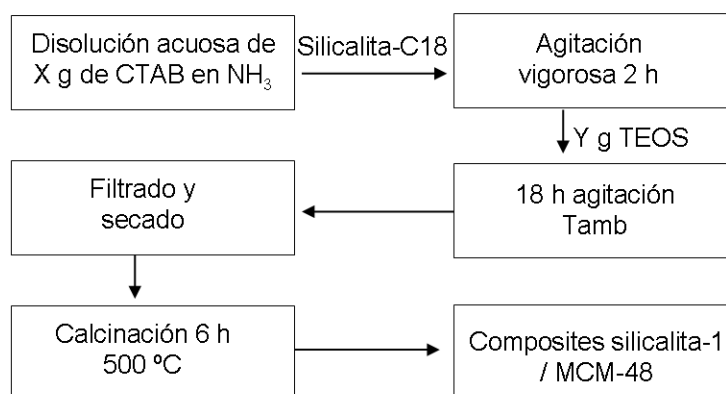


Figura 3.14. Representación esquemática de la síntesis de aluminosilicatos micro-mesoporosos mediante interacción apolar zeolita-surfactante.

3.3. Métodos de preparación de los materiales carbonosos

3.3.1. “Hard Templating”

Los materiales carbonosos se prepararon mediante depósito químico en fase vapor (CVD), utilizando como plantillas las (alumino)-sílices preparadas en el **apartado 3.2**.

La técnica de CVD consiste en la descomposición y depósito de hidrocarburos sobre una superficie a elevada temperatura [17]. Esto implica la disociación y/o reacción química de hidrocarburos en fase gaseosa en un ambiente reactivo (calor, luz, plasma), seguida de la formación de un producto sólido. Los principales parámetros que deben ser controlados son: la temperatura, la presión, la concentración de gas reactivo y el flujo total de gas.

La temperatura de depósito es un parámetro crítico, ya que va a controlar tanto la cinética como la termodinámica del proceso. En este caso, donde se pretende la infiltración de la porosidad de la plantilla, la temperatura ha de ser tal que el depósito se produzca en la porosidad interna del sustrato y no en la superficie del mismo o en las paredes del reactor. Por otro lado, tanto la concentración del hidrocarburo como el flujo total de gas han de ser los adecuados, ya que, si la concentración es demasiado elevada, el hidrocarburo puede craquear antes de llegar a la plantilla. Por el contrario, si no es suficientemente elevada puede no tener lugar una correcta infiltración del sólido. El

flujo y la duración del proceso permiten controlar la cantidad de carbono depositado en el composite carbón/sílice.

Parte experimental

En la **Figura 3.15** se muestra un esquema del sistema experimental utilizado para la infiltración de la SBA-15 preparada en el **apartado 3.2.1** y de los aluminosilicatos detallados en el **apartado 3.2.2.1** del presente capítulo.

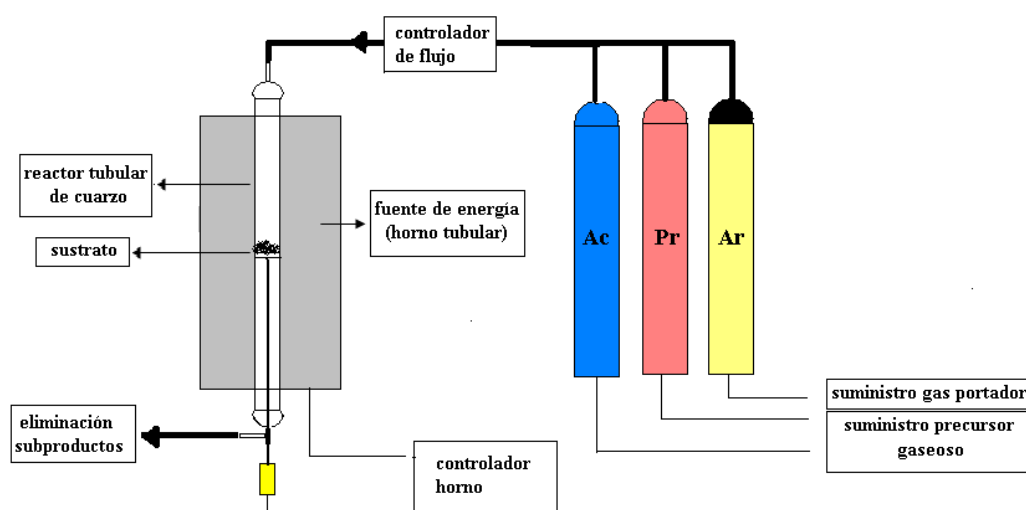


Figura 3.15. Esquema del sistema experimental empleado para llevar a cabo el depósito químico en fase vapor.

El sistema experimental consta de unos controladores de flujo másico para el suministro de los hidrocarburos precursores de carbono (propileno y acetileno) y del gas portador (argón) y un reactor tubular de cuarzo con una placa porosa, donde se coloca la muestra a infiltrar, situado en un horno vertical. La temperatura se monitoriza mediante un termopar alojado en el interior del reactor (lo más cercano posible a la posición de la muestra) y se controla con un controlador PID.

3.3.1.1. Infiltración de la SBA-15

La SBA-15 (**apartado 3.2.1**) se infiltró únicamente con propileno. Se hicieron varias pruebas para determinar las condiciones óptimas (concentración de gas y duración del tratamiento) para obtener altos porcentajes de infiltración y mínimo depósito en la superficie externa de las partículas. Las condiciones seleccionadas fueron: 7 horas a 750 °C y una concentración de propileno/argón del 5,2 % en volumen.

El perfil de temperaturas y gases empleado se muestra en la **Figura 3.16**. 2 gramos de SBA-15 se introdujeron en el reactor y se calentaron hasta 750 °C en atmósfera de argón (flujo de 440 mL/min). Una vez alcanzada esta temperatura, se hizo pasar una corriente gaseosa compuesta por argón (flujo de 440 mL/min) y propileno (25 mL/min) durante 7 h. Trascurrido ese tiempo, se cerró la entrada de propileno y la muestra se carbonizó en atmósfera de argón a 900 °C durante 2 h. Finalmente, se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente en argón. El porcentaje de carbón infiltrado, medido mediante análisis termogravimétrico en aire, fue del 55% en peso. Además, mediante microscopia electrónica de barrido, no se observó un depósito apreciable de carbono en la superficie de las partículas. Los composites carbón/sílice resultantes se lavaron con ácido fluorhídrico al 48% durante 6 h para eliminar la plantilla, se filtró y se lavó repetidas veces con agua destilada. Los carbones así obtenidos se secaron en una estufa durante 5 h a 80 °C.

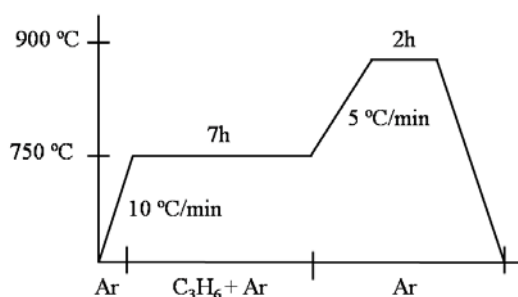


Figura 3.16. Perfil de temperaturas y gases empleados para la infiltración en fase gas de la SBA-15.

3.3.1.2. Infiltración de aluminosilicatos bimodales

La infiltración de los aluminosilicatos sintetizados en el **apartado 3.2.2.1** se realizó mediante una única etapa con acetileno o en dos etapas con acetileno y propileno como precursores carbonosos. En este caso, el objetivo es infiltrar tanto el núcleo microporoso como la corteza mesoporosa, que como se ha indicado en la Introducción, es aún un reto. El acetileno es un gas con un tamaño molecular muy pequeño (0,22 nm) y lineal, por tanto, accesible a las dimensiones de los microporos del núcleo de zeolita Y (1 nm) [18]. Por este motivo ha sido utilizado con éxito para la replicación de zeolitas [19]. En cambio, el propileno es una molécula más grande (0,4 nm) y su asimetría puede limitar su difusión en los estrechos canales de la zeolita [20]. Sin embargo, como se ha

mostrado en el apartado anterior y por otros trabajos en la bibliografía, da muy buenos resultados en la replicación de sílices mesoporosas. Por estos motivos, se decidió abordar este trabajo combinando estos dos hidrocarburos.

En la **Figura 3.17** se muestran los perfiles de temperatura, tiempo de tratamiento y precursores empleados en el CVD de aluminosilicatos micro-mesoporosos.

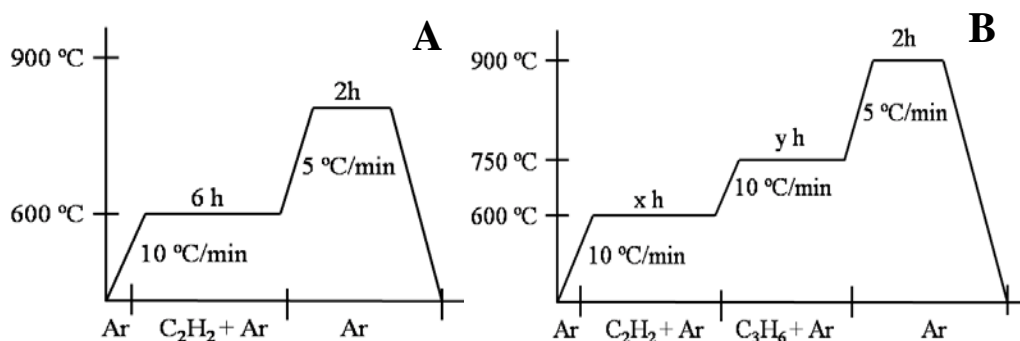


Figura 3.17. Perfil de temperaturas y gases empleados para la infiltración en fase gas de los aluminosilicatos bimodales zeolita Y / MCM-48.

2 gramos de la muestra a infiltrar se introdujeron en el reactor y se sometieron a diferentes programas:

A) Infiltración únicamente con acetileno (**Figura 3.17A**): La muestra se calentó en atmosfera de argón (440 mL/min) hasta 600 ° C. Una vez alcanzada esta temperatura, se hizo pasar una mezcla gaseosa de argón y acetileno al 5,2 % en volumen durante 6 h.

B) Para la infiltración con una mezcla acetileno/propileno (**Figura 3.17B**) se elevó la temperatura del horno hasta 600 °C en flujo de argón (440 mL/min) y una vez estabilizada la temperatura, se sometió la muestra a un tratamiento con acetileno en argón al 5,2 % en volumen durante diferentes tiempos. Finalizada esta etapa, se cerró la entrada de acetileno y se subió la temperatura hasta 750 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se hizo pasar una mezcla de propileno/argón al 5,2 % en volumen, durante diferentes tiempos.

En ambos casos, la etapa final fue una carbonización a 900 °C en atmósfera de argón durante 2 h. Se dejó enfriar el reactor en atmosfera inerte hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Los composites obtenidos se lavaron con ácido fluorhídrico al 48% durante 6 h para eliminar las plantillas de aluminosilicato. Posteriormente, el sólido se filtró, se lavó repetidas veces con agua destilada y se secó en una estufa durante 5 h a 80 °C.

3.3.2. Tratamientos post-síntesis de carbones mesoporosos ordenados: activación

Los materiales sintetizados en el **apartado 3.3.1.1** del presente capítulo (tanto los composites carbón/sílice como los carbones mesoporosos ordenados derivados de los mismos) fueron sometidos a una serie de activaciones (**Figura 3.18**) con el objeto de desarrollar su microporosidad.

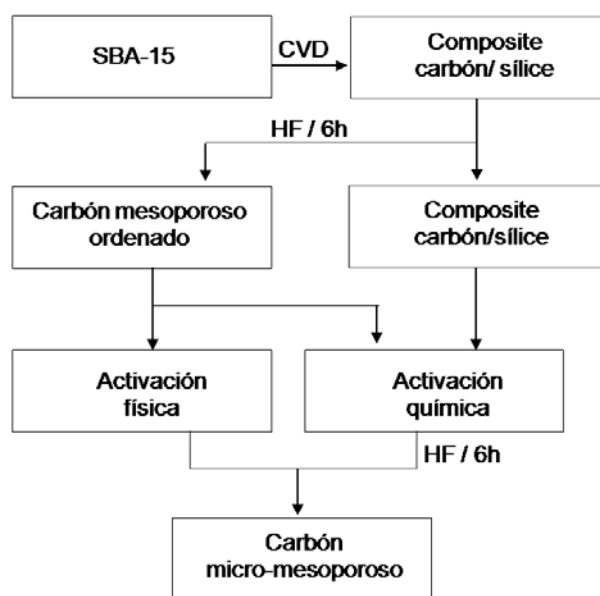
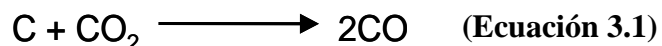


Figura 3.18. Esquema para los tratamientos de activación en carbones mesoporosos ordenados y composites carbón/sílice.

3.3.2.1. Activación física

La activación física o térmica de los carbones mesoporosos ordenados se realizó con dióxido de carbono. La activación física consiste en una gasificación controlada de la muestra, en la que el CO₂ reacciona con los átomos de carbono para dar monóxido de

carbóno (**Ecuación 3.1**). El resultado es una eliminación selectiva de átomos de carbóno dando lugar al desarrollo de la porosidad.



Parte experimental

El esquema del sistema experimental utilizado para la activación física se representa en la **Figura 3.19**. Consiste en un horno tubular vertical donde se introduce un reactor de cuarzo provisto de una placa cerámica porosa. En esta placa se depositaron 5 g de carbón mesoporoso ordenado.

El programa de temperaturas y gases se representa en la **Figura 3.20**. La muestra se calentó hasta 800 °C en atmósfera de argón (50 ml/min). Una vez alcanzada esta temperatura, las muestras se expusieron a un flujo de 50 ml/min de CO₂ durante 5, 16, 27 y 31 h, obteniéndose de este modo diferentes grados de quemado o *burn off* (BO%). Finalizado el tiempo de activación, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente bajo flujo de argón.

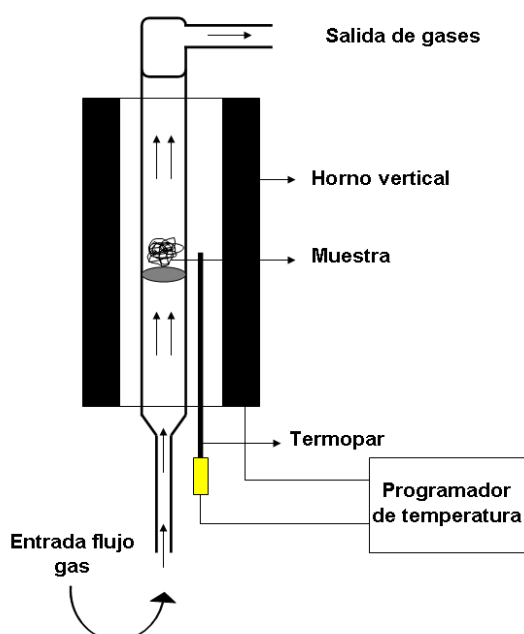


Figura 3.19. Esquema del reactor y del horno vertical utilizado para la activación física.

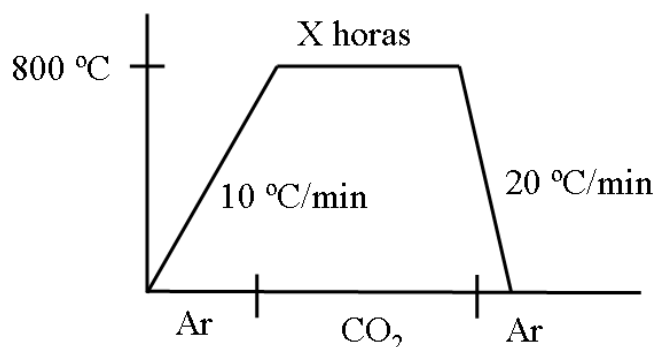
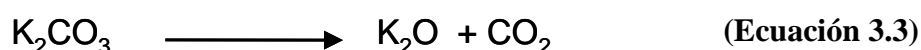


Figura 3.20. Programa de temperaturas y gases empleados para la activación física.

3.3.2.2. Activación química

Como se ha indicado en la Introducción, la activación química consiste en el tratamiento térmico en atmósfera inerte de una mezcla del carbón y el agente activante. Como agente activante se seleccionó el KOH, ya que permite la obtención de materiales con altas superficies específicas y distribuciones estrechas de microporos y, además, es más efectivo que el NaOH para la activación de precursores carbonosos ordenados [21]. El desarrollo de la porosidad es función de la cantidad de agente activante, de la temperatura y del tiempo de activación, entre otros. Así, mediante la variación de estas variables podemos ejercer cierto control sobre la porosidad generada.

En el caso del KOH, a temperaturas por debajo de 750 °C la activación se da mediante una reacción redox entre el hidróxido y el carbono para producir carbonato de potasio, potasio elemental e hidrógeno (**Ecuación 3.2**). A temperaturas superiores tiene lugar la descomposición del carbonato en óxido de potasio y dióxido de carbono (**Ecuación 3.3**), produciendo una gasificación catalizada del carbón [22] .



Parte experimental

Mediante activación química con KOH se activaron tanto los composites carbón/sílice como los carbones mesoporosos ordenados. 1 g de CMO o 2 g de composite carbón/sílice (con un porcentaje de infiltración del 55% en peso) se mezclaron físicamente con KOH en polvo en diferentes proporciones. La mezcla se depositó en una navecilla y se introdujo en el interior de un horno tubular horizontal (la **Figura 3.21** muestra el esquema del sistema experimental utilizado). La mezcla se calentó bajo un flujo de argón de 500 mL/min hasta la temperatura objetivo. Una vez alcanzada, se mantuvo durante 30 min siguiendo el programa representado en la **Figura 3.22**. Se estudió el efecto de la temperatura de activación y la proporción de agente activante.

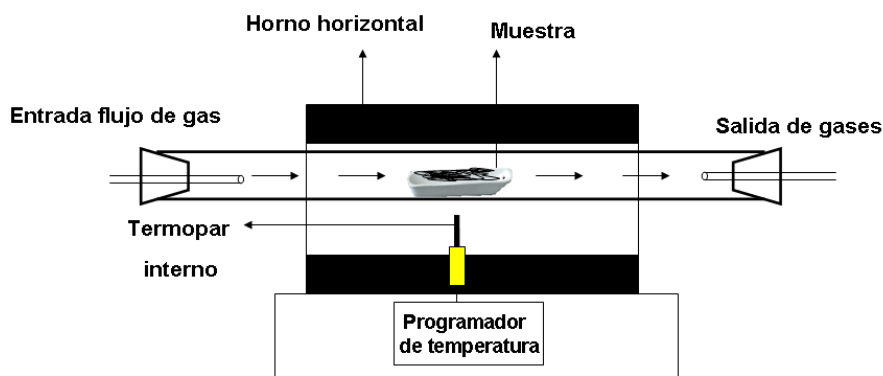


Figura 3.21. Esquema del reactor y del horno horizontal utilizado para la activación química.

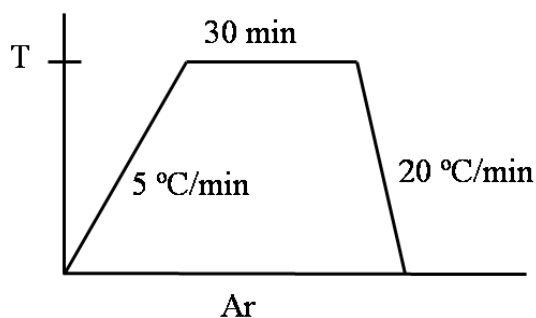


Figura 3.22. Programa de temperaturas y gases empleados para la activación química.

La **Tabla 3.1** recoge las temperaturas seleccionadas y proporciones de KOH/carbón estudiadas tanto para los composites como para los carbones. Así, para los carbones mesoporosos ordenados, las proporciones másicas de KOH/CMO estudiadas fueron 1/1, 2/1 y 4/1 y las temperaturas finales de activación fueron 650, 750 y 850 °C. Para el caso de la activación directa de los composites las proporciones másicas de KOH/CMO elegidas fueron 1/1, 2/1, 4/1, 6/1 y 8/1 y las temperaturas 750 y 850 °C.

Tabla 3.1. Proporciones de agente activante y temperaturas de activación seleccionadas para el estudio de la activación química de carbones mesoporosos ordenados y composites carbón/sílice.

Activación de carbones		Activación composites carbón/sílice	
Proporciones de KOH/CMO (g/g)	Temperaturas de activación (°C)	Proporciones de KOH/CMO (g/g)	Temperaturas de activación (°C)
1/1	650	1/1	750
2/1	750	2/1	850
4/1	850	4/1	
		6/1	
		8/1	

Tras el tratamiento térmico, las muestras se lavaron con una disolución diluida de HCl ($\approx 1\text{M}$) para neutralizar el agente activante, y con agua hasta la completa eliminación de cloruros. Finalmente, se secaron a 80 °C en una estufa.

3.3.3. Síntesis “one-pot” mediante “soft-templating” de carbones jerárquicos

Una alternativa innovadora para la preparación de carbones jerárquicos micro-mesoporosos sería la síntesis “one-pot” del composite carbón/plantilla combinando el uso de un surfactante como exoplantilla y una sílice mesoporosa ordenada (generada en el medio de reacción) como endoplantilla. El proceso propuesto consiste en hacer un “soft-templating” convencional de SBA-15, pero añadiendo diferentes precursores carbonosos al medio. Estos precursores, en el medio fuertemente ácido necesario para sintetizar SBA-15, interaccionarán con el surfactante permitiendo una infiltración “*in situ*” de la sílice, al formarse ésta. Existen trabajos anteriores en la literatura que demuestran que la adición de cierta cantidad de TEOS en la síntesis de carbones mesoporosos mediante “soft-templating” genera microporosidad en éstos [23-25]. Esto

se debe a que el TEOS interacciona con los grupos hidroxilo de los precursores ocluyéndose dentro de la masa carbonosa, lo que genera microporosidad en los carbones finales tras la eliminación de la sílice. La mayoría de los trabajos relativos a esta técnica emplean resinas fenólicas (que son altamente contaminantes) como precursores carbonosos, y sólo unos pocos demuestran la posibilidad de llevarlo a cabo con precursores no contaminantes y derivados de la biomasa [26].

Parte experimental

Se llevó a cabo una síntesis convencional de SBA-15 (**Figura 3.8**) pero, en este caso, se introdujeron dos nuevas variables al procedimiento: se añadieron diferentes precursores carbonosos en el medio y se sustituyó el HCl por H_2SO_4 para favorecer la deshidratación y polimerización de los precursores a bajas temperaturas. Los precursores de carbono utilizados fueron glucosa, dos tipos de almidón, goma arábica y alcohol furfurílico.

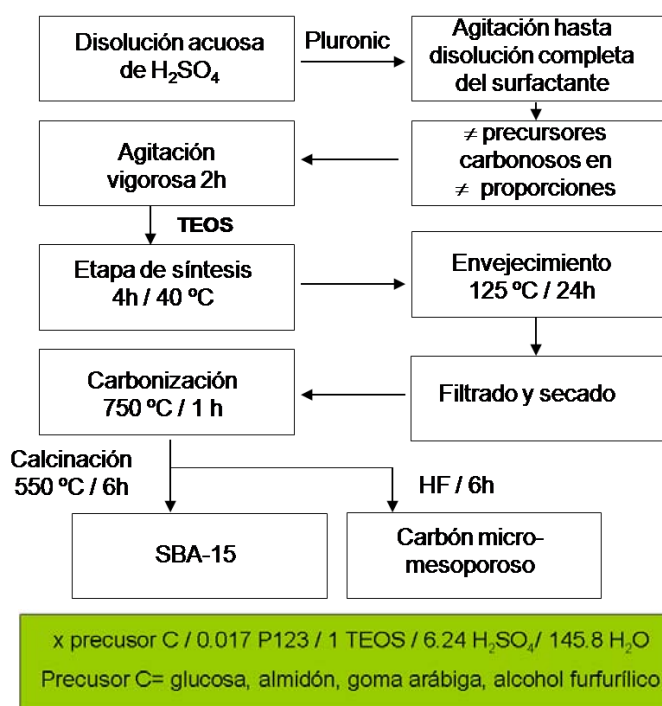


Figura 3.23. Representación esquemática de la síntesis “one-pot” de carbones bimodales.

Como se representa en la **Figura 3.23**, a una disolución de H_2SO_4 y Pluronic se añadieron los precursores carbonosos en diferentes cantidades y la mezcla se agitó

vigorosamente durante 2 h. Las proporciones SiO_2 /precursor carbonoso elegidas fueron 1/2, 1/1, 1/0,75, 1/0,5 y 1/0,25. Sobre esta disolución se añadió TEOS y se dejó hidrolizar durante 4 h a 40 °C con agitación. Finalmente, el gel de síntesis se sometió a una suave carbonización hidrotérmica a 125 °C durante 24 h con el objeto de polimerizar y carbonizar parcialmente el precursor carbonoso en el interior de la sílice. El composite resultante, tras filtrar, se carbonizó bajo un flujo de argón de 100 mL/min a 750 °C durante 1 h. Una vez obtenido, el composite carbón/sílice se dividió en dos mitades: una se trató con HF para obtener los carbones micro-mesoporosos y la otra mitad se calcinó en aire a 550 °C durante 6 h para obtener las sílices.

3.4. Métodos de caracterización

La completa caracterización de los materiales preparados en esta tesis doctoral es compleja y, por tanto, precisa de la combinación de diferentes técnicas. A continuación se detallan las usadas en el presente trabajo.

3.4.1. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases y vapores es la técnica más utilizada para la caracterización de la textura porosa de adsorbentes de todo tipo [27-29]. Las características que hacen adecuada a la adsorción física para la determinación del área superficial, de los volúmenes y de la distribución de tamaños de poros, son:

1. La fisisorción es un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$), pero que apenas ocurre a temperaturas altas.
2. Los calores de adsorción son bajos debido a la débil interacción adsorbente-adsorbato, siendo del orden de la energía de condensación del adsorbato (salvo en el caso de adsorción en poros muy estrechos, en los cuales la energía de adsorción es más elevada).
3. La adsorción física se puede producir en multicapas (a presiones relativas altas), lo que conduce al llenado de los poros, permitiendo el cálculo de su volumen.
4. Como no se establecen interacciones específicas entre el adsorbente y el adsorbato, las moléculas no están restringidas a adsorberse en sitios concretos de la superficie, estando libres para cubrir toda la superficie del sólido.

5. En general, no existe energía de activación para que se produzca la adsorción, por lo que el proceso está controlado termodinámicamente y el equilibrio se alcanza rápidamente. Esto es cierto salvo en el caso de poros muy estrechos, en los que el proceso puede estar controlado por la difusión del adsorbato dentro de los mismos.

6. La adsorción física es reversible ($\Delta G \approx 0$), por lo que se puede realizar el estudio de los procesos de adsorción y desorción.

Por otro lado, el gas utilizado como adsortivo debe cumplir las siguientes características:

1. Ser químicamente inerte.
2. Tener una presión de saturación relativamente alta a la temperatura de trabajo.
3. Tener una forma lo más esférica posible para minimizar la incertidumbre al calcular la sección transversal de sus moléculas.

El N_2 a -196 °C cumple todas las características anteriores y por ello es el adsortivo más utilizado, aunque presenta un momento cuadrupolar permanente que puede hacer que tenga interacciones específicas con grupos polares de la superficie. Otro inconveniente es que, debido a la baja temperatura a la que se realizan las medidas, presenta problemas de difusión cuando el adsorbente posee ultramicroporos (diámetro de poro $< 0,7\text{ nm}$). En estos poros la adsorción es lenta, ya que el proceso presenta cierta energía de activación necesaria para que se produzca la difusión del N_2 dentro de los mismos.

Otro adsortivo muy utilizado, complementario al N_2 , es el CO_2 . Debido a la mayor temperatura a la que se realizan las medidas (0 o 25 °C) tiene menos problemas de difusión para entrar en los microporos estrechos (si bien las dimensiones críticas de las moléculas de N_2 y CO_2 son muy similares), ya que las moléculas de CO_2 a 0 ó a 25 °C tienen una energía cinética promedio más elevada que las de N_2 a -196 °C . El CO_2 presenta también inconvenientes en su utilización: tiene un momento cuadrupolar mayor que el del N_2 , pudiendo producirse interacciones específicas, incluso quimisorción, con grupos de la superficie. Esto hace que sea muy sensible a la presencia de grupos polares y/o iones. Debido a la alta presión de saturación existen también problemas instrumentales para su utilización: en los equipos convencionales sólo se llega a alcanzar una presión relativa máxima de $0,035$ a 0 °C .

La cantidad de gas que adsorbe una muestra de sólido es proporcional a la masa de la muestra, m , y depende de la temperatura, T , de la presión del gas, p , y de la naturaleza tanto del sólido como del gas. Si n es la cantidad de gas adsorbido tenemos la **Ecuación 3.4**:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Para una pareja adsorbente-adsorbato determinada, a una temperatura fija e inferior a la temperatura crítica del gas, el número de moles de gas adsorbido, n , viene dado por la **Ecuación 3.5**:

$$n = f(p / p^o)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Siendo p^o la presión de saturación del adsorbible a la temperatura de la medida y p/p^o su presión parcial. Esta ecuación constituye la expresión de la isoterma de adsorción [30]. Si la temperatura se mantiene constante, la cantidad adsorbida para un sistema adsorbente-adsorbato dependerá sólo de la presión. La representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión se conoce como la **isoterma de adsorción**.

La clasificación de isotermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC, que las clasifica en seis tipos según su forma [31]. En la **Figura 3.24** se representan estos seis tipos de isotermas:

La isoterma de **tipo I**, representada matemáticamente por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. En este último caso se obtiene una isoterma tipo VI al aumentar la presión.

La isoterma **tipo II** corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial.

La isoterma **tipo III** se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil, menor que la existente entre las moléculas de adsorbato.

La isoterma **tipo IV** es igual que la tipo II en la zona de presiones bajas e intermedias, si bien a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporosos. Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis.

La isoterma **tipo V** indica adsorción débil al principio, seguida de condensación capilar. Son poco comunes, y de difícil interpretación.

Finalmente, la isoterma **tipo VI** aparece cuando se trata de adsorción en superficies muy homogéneas, donde cada capa empieza a formarse cuando la anterior está prácticamente completa.

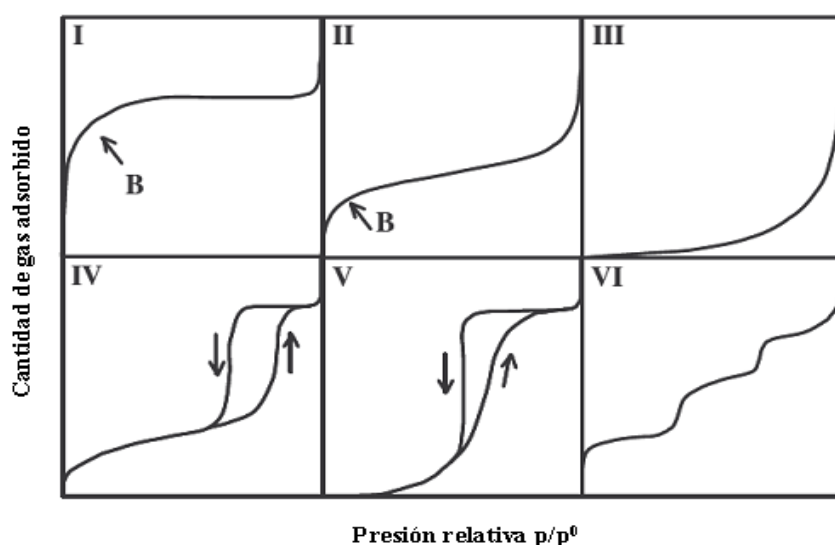


Figura 3.24. Diferentes tipos de isothermas según la clasificación BDDT (referencia 31).

Los ciclos de histéresis pueden presentar diferentes geometrías, clasificándose generalmente de acuerdo con la IUPAC en cuatro categorías, como se puede ver en la **Figura 3.25**. Aunque no se puede establecer correspondencia exacta, cada una de estas categorías está asociada con una estructura porosa distinta:

Los bucles de **tipo H1** están asociados con distribuciones estrechas de tamaño de poro, presentes en aglomerados de esferas uniformes. En los bucles de **tipo H2**, la distribución de tamaños de poro y su forma no está bien definida; en el pasado se atribuían a poros con forma de cuello de botella, aunque hoy en día se atribuye más bien a efectos de interconexión en la red porosa. Los bucles de **tipo H4** se asocian a poros estrechos en forma de rendija, típicos de carbones activos. Los bucles de **tipo H3** se asocian a poros en forma de rendija en aglomerados laminares.

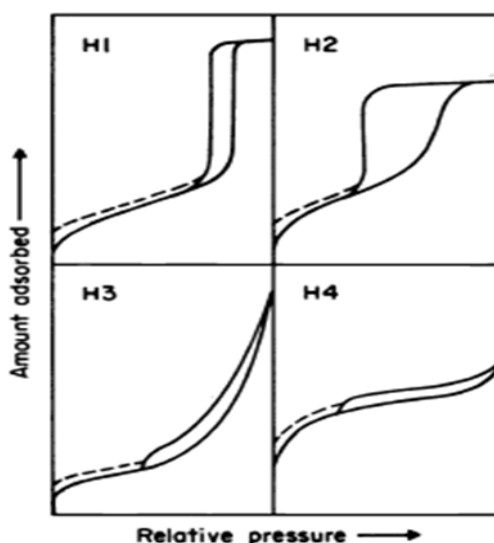


Figura 3.25. Diferentes tipos de ciclos de histéresis según la IUPAC (referencia 31).

Los ciclos de histéresis de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ normalmente se cierran a una presión relativa de 0,42 salvo en casos de histéresis a baja presión (fenómeno debido a la penetración irreversible de adsorbato en poros con entradas estrechas donde queda atrapado).

Existen diferentes métodos para el análisis de las isothermas de adsorción de gases. Mediante este análisis se extraen los parámetros texturales de los materiales estudiados. El término de textura porosa engloba tres conceptos generales: superficie específica, distribuciones de tamaños de poro y volumen de poros.

La cuantificación de estos parámetros texturales se realiza mediante la aplicación de diferentes teorías y métodos a las isothermas de adsorción-desorción. A continuación se describen los métodos empleados en este trabajo para la determinación de los parámetros texturales a partir de la adsorción física de N_2 y CO_2 .

3.4.1.1. Superficie específica: Teoría BET

La ecuación BET está basada en el modelo cinético de adsorción propuesto por Langmuir, quien a su vez lo basó en la presunción de las siguientes hipótesis:

1. La superficie del adsorbente está constituida por sitios localizados de adsorción equivalentes e independientes.

2. Se alcanza un equilibrio dinámico en el cual la velocidad con que las moléculas de adsorbtivo se condensan en los sitios vacíos es igual que la velocidad con que se evaporan de los sitios ocupados.

3. Sólo se forma una capa sobre la superficie.

Brunauer, Emmett y Teller extendieron, mediante la introducción de una serie de sencillas suposiciones, la teoría cinética de Langmuir a la adsorción en multicapa. Las suposiciones del modelo BET son, además de las propuestas por Langmuir, las siguientes: i) no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas; ii) en todas las capas, salvo la primera, el adsorbato se condensa como líquido, siendo su energía de adsorción igual a su energía de licuefacción; iii) cuando $p/p^0 = 1$ el número de capas es infinito [32].

Con estas hipótesis, y suponiendo que el número de capas formadas tiende a infinito, se obtiene la ecuación BET (**Ecuación 3.6**).

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \frac{p}{p^0}}{\left(1 - \frac{p}{p^0}\right) \left(1 + (C-1) \frac{p}{p^0}\right)} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

o en su forma más usual:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{V \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Dónde: V_m es el volumen de adsorbato necesario para formar una monocapa y C un parámetro empírico.

Tanto V_m como C se obtienen ajustando los datos experimentales a la recta que representa la **Ecuación 3.7**. A partir de V_m puede obtenerse la superficie de la muestra, que recibe el nombre de superficie BET, mediante la **Ecuación 3.8**:

$$A = \left(\frac{V_m}{22414}\right)(a_m)(L)10^{-20} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

Dónde: A es área superficial del adsorbente, L es el número de Avogadro y a_m es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa ($0,162 \text{ nm}^2$ para el N_2).

3.4.1.2. Volumen de microporos: Teoría de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (ecuación DR) se basa en la teoría del potencial de Polanyi. Esta teoría considera que existe un campo de potencial en la superficie de los sólidos, de modo que todos los puntos situados a la misma distancia de la superficie tienen en mismo potencial. Sus postulados son [33]:

1. Invarianza de la curva característica (potencial de adsorción vs cantidad de adsorbato) con la temperatura.
2. El potencial de adsorción es independiente de la cantidad de adsorbato presente en el espacio de adsorción.
3. En iguales condiciones, la interacción entre las moléculas adsorbidas es idéntica a la existente entre las moléculas no adsorbidas.

Estos tres postulados son propiedades características de las fuerzas de dispersión de Van der Waals, por lo que esta teoría será aplicable a sistemas en los que existan este tipo de fuerzas.

La teoría DR se basa en estos tres postulados y además introduce uno nuevo:

En el proceso de adsorción física, los microporos se caracterizan por el llenado de su volumen por el adsorbato como líquido, por lo tanto: $V = n V_{\text{líquido}}$; donde n es el número de moles.

Con estos postulados se deduce la ecuación DR:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 \frac{p^0}{p} \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

Dónde: V es el volumen adsorbido, V_0 es el volumen de microporos y D es la medida del tamaño medio de los poros del sólido, que tiene la siguiente expresión:

$D = 2.303K \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2$; β , es un coeficiente de afinidad; K , constante que caracteriza la distribución gaussiana de tamaños de poros.

De la representación gráfica de los datos experimentales en la forma $\log V$ frente a $\log^2 \frac{p^0}{p}$ se obtiene una recta cuya ordenada en el origen permite obtener el volumen de microporos.

3.4.1.3. Método DFT

Todos los métodos de cálculo de la distribución de tamaños de poro se basan en la suposición de que la isoterma experimental puede ser expresada como la suma de las isotermas de los poros individuales que forman la estructura porosa del sólido [34]. Matemáticamente, esto se expresa como el producto de las integrales de las isotermas individuales y la distribución de tamaños de poro:

$$n^a(p) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} f(w) q(p, w) dw \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

Donde, $n^a(p)$ es la cantidad adsorbida a la presión p (isoterma experimental); $q(p, w)$ es la isoterma local de adsorción en un poro ideal de tamaño w ; $f(w)$ es la función de distribución de tamaños de poro.

Existen diferentes métodos para calcular la distribución de tamaños de poro de un material [28]. De todos ellos, uno de los que mejores resultados da es el que se basa en la “*Non-Local Density Functional Theory*” conocido como método DFT o NLDF. En este caso, $q(p, w)$ se obtiene mediante la aplicación de la teoría funcional de la densidad a poros ideales formados por dos paredes paralelas y separadas una distancia w (poros tipo rendija) o a poros cilíndricos infinitos de diámetro w . Extendiendo el cálculo a otros tamaños de poro (w) se genera un conjunto de isotermas individuales. La distribución de tamaños de poro se obtiene resolviendo numéricamente la **Ecuación 3.10**.

Debido a que el modelo NLDFT considera que las paredes de los poros son de tamaño infinito y que además no presentan irregularidades superficiales, se producen falsos mínimos en las distribuciones obtenidas. Por ejemplo, en el caso de poros tipo rendija definidos como dos capas de grafeno paralelas e infinitas, habría una adsorción de nitrógeno favorecida en poros de 1 nm (en este tamaño se alojarían 3 moléculas de N_2), lo que causa un mínimo aparente en la distribución de tamaños de poro alrededor de este tamaño. Para evitar este problema, la compañía Quantachrome desarrolló un nuevo

modelo basado en la misma teoría DFT, denominado Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) [35]. Este modelo tiene la particularidad de definir los poros teniendo en cuenta los efectos de la rugosidad y heterogeneidades del sólido. Con estas premisas, este método minimiza el artefacto indicado anteriormente.

Parte experimental

En el presente trabajo, para medir la adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se utilizó un equipo volumétrico (Quantachrome, modelo Autosorb-1), en un intervalo de presiones relativas desde 10^{-7} a 0,99. Para la adsorción de CO_2 a 0°C , hasta presiones relativas de 0,03, se utilizó un equipo volumétrico (Quantachrome, modelo NOVA 1200). Los gases utilizados tenían purezas mínimas de 99,999% (N_2) y 99,98% (CO_2).

En todas las caracterizaciones, unos 0,15 g de muestra se desgasificaron a vacío a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas para eliminar la humedad y los gases fisisorbidos con anterioridad a la medida.

A partir de los datos de adsorción de N_2 se obtuvo el área superficial BET, S_{BET} , calculada siguiendo el método BET (**apartado 3.4.1.1**); el volumen de microporos, $V_{\mu p}$ (DR , N_2), fue calculado mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) (**Ecuación 9**). El volumen total de poros, V_T , se calculó a partir de la cantidad de N_2 adsorbida a una presión relativa de 0,975, suponiendo que éste se encuentra en forma líquida (regla de Gurvitsch). El volumen de mesoporos, V_{mesop} , se calculó como la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos. Las distribuciones de tamaños de poro correspondientes a las isothermas de adsorción de N_2 se obtuvieron aplicando del método QSDFT para el caso de los carbones, y el método NLDFT, para el caso de las sílices (**apartado 3.4.1.3**), utilizando en ambos casos el software QuantachromeTMASWinTM de Quantachrome Corporation.

Las isothermas de adsorción de CO_2 se analizaron utilizando el método DR (**apartado 3.4.1.2**), determinándose el correspondiente volumen de microporos estrechos, $V_{\mu p}$ (DR , CO_2).

3.4.2. Termogravimetría

La Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría define el análisis térmico como un conjunto de técnicas en las que una propiedad de la muestra se

mide frente al tiempo o la temperatura mientras que la muestra se somete a un programa de temperatura controlada.

Uno de esos métodos lo constituye el análisis termogravimétrico (TGA), también conocido con el nombre de termogravimetría (TG). En la técnica TGA se miden los cambios de masa que experimenta una muestra en función de la temperatura o del tiempo, ya sean éstos debidos a transformaciones físicas o químicas.

La termogravimetría tiene una gran variedad de aplicaciones, entre las que se puede destacar: estudios de descomposición y estabilidad térmica, determinación de purezas, reactividad sólido-gas, gasificación de muestras carbonosas y estudios cinéticos.

Parte experimental

En nuestro caso empleamos la termogravimetría para la determinación del porcentaje de carbono infiltrado en la matriz de las sílices utilizadas como plantilla.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza CI Electronics con un flujo de aire (pureza del 99,999%) de 50 mL/min y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 950 °C.

3.4.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X consiste en el cambio de dirección que sufre la radiación incidente sobre un sólido cristalino cuyos parámetros de celda son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de dicha radiación. La radiación dispersada puede ser de dos tipos: coherente e incoherente. La dispersión coherente (fracción de la radiación primaria que se reemite sin variación de la longitud onda) cumple la ley de Bragg para una familia de planos cristalográficos definida por los índices de Miller (hkl) y separados una distancia d_{hkl} .

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

Dónde: n es un número entero, λ es la longitud de onda, d_{hkl} es el interespaciado de la familia de planos (hkl) y θ es el ángulo de dispersión.

En el presente trabajo se utilizó la difracción de rayos X mediante el método denominado del polvo cristalino, en el cual los efectos de difracción no se originan en un monocristal, sino en un polvo policristalino. La teoría del método exige que la

muestra esté constituida por un número muy elevado de pequeños fragmentos o partículas cristalinas individuales e idealmente orientadas al azar unas respecto a otras. El método de polvo cristalino permite aplicar la difracción de rayos X a aquellos materiales de los cuales es imposible obtener un monocristal de tamaño adecuado.

Los materiales preparados en esta tesis doctoral (a excepción de las zeolitas) no presentan un ordenamiento cristalino perfecto de su estructura atómica. Sin embargo, la disposición espacial de la porosidad de estos materiales es periódica y presenta un orden de largo alcance. Esta distancia es del orden de varios nm, por lo que los fenómenos de difracción se dan a bajos ángulos.

Parte experimental

Las medidas de difracción de rayos X fueron llevadas a cabo en un difractómetro Siemens D5000, utilizando la radiación K_{α} ($\lambda = 0,15405$ nm) del cobre. Los difractogramas de bajo ángulo se tomaron en el intervalo angular 2θ entre $0,5$ y 5° con un paso de $0,01^{\circ}$ y 3 segundos de adquisición por paso. Cuando el desarrollo del trabajo lo ha requerido, también se tomaron difractogramas de alto ángulo en un intervalo 2θ entre 5 y 80° con un paso de $0,015^{\circ}$ y 1 segundo de adquisición por paso.

Mediante los difractogramas a bajos ángulos obtendremos una serie de parámetros relevantes para la caracterización de los materiales estudiados:

Los materiales tipo SBA-15 poseen una simetría hexagonal 3D con grupo espacial $p6mm$. Este grupo presenta 3 picos a bajos ángulos a $2\theta = 0,9^{\circ}$, $1,6^{\circ}$ y $1,8^{\circ}$ correspondientes a los planos de reflexión (100), (200) y (110) respectivamente (**Figura 3.26a**). Del pico (100) podemos obtener, por aplicación de la ecuación de Bragg (**Ecuación 3.11**), el espaciado interplanar (d_{100}). El parámetro de red (a) se obtiene a partir del espaciado interplanar mediante la fórmula: $a = 2/3^{1/2} d_{100}$.

Los materiales tipo MCM-48 poseen una simetría cúbica 3D con un grupo espacial de simetría tipo $Ia3d$. Presentan un difractograma con varios picos centrados en $2\theta = 2,6^{\circ}$, y 3° correspondientes a los planos de difracción (211) y (220), respectivamente (**Figura 3.26b**). Cuando presentan un alto grado de ordenamiento se aprecian una serie de picos menos resueltos alrededor de 5° correspondientes a los planos (321), (400), (420), (332), (422) y (431). A partir del pico (211) obtenemos la distancia interplanar d_{211} mediante

la aplicación de la ley de Bragg. El parámetro de red se obtiene mediante la fórmula: $a = 6^{1/2} d_{211}$.

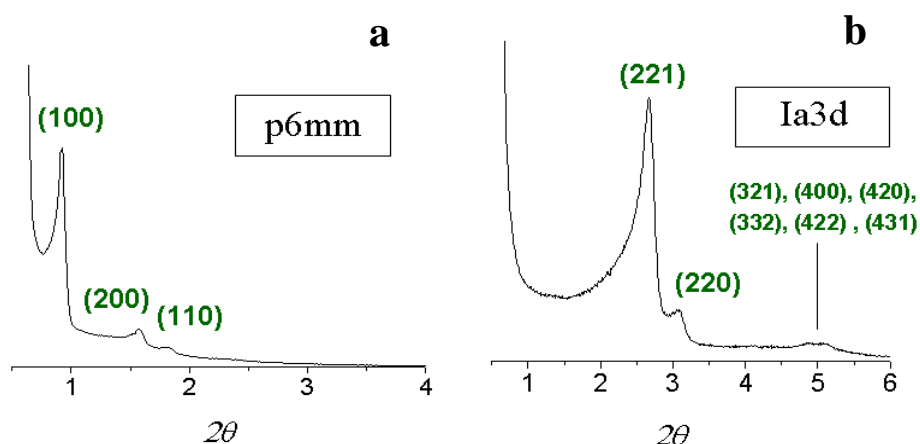


Figura 3.26. Patrones de difracción de rayos X para las estructuras de los materiales sintetizados en la memoria.

3.4.4. Microscopia electrónica

En los microscopios electrónicos, un haz de electrones de alta energía incide sobre la muestra. La interacción entre estos electrones y la muestra da lugar a que se produzcan (emitan) distintos tipos de electrones. Estos electrones son recogidos por distintos detectores dependiendo de su naturaleza. La señal es recogida por el detector, amplificada y transformada para formar la imagen [36]. En el presente trabajo se utilizó la microscopia electrónica de barrido (SEM, de las siglas en inglés) y la microscopia electrónica de transmisión (TEM, de las siglas en inglés). Con el SEM se obtiene información sobre la topografía y características superficiales de la muestra y con el TEM sobre su estructura interna y ordenamiento.

3.4.4.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En un microscopio electrónico de barrido se barre la superficie del sólido mediante un rastreo programado con un haz de electrones de alta energía. De este haz primario, una parte experimenta un choque elástico con la muestra y rebota (electrones retrodispersados). Otra parte arranca electrones de la muestra (electrones secundarios) y proporciona información sobre la topografía de la muestra. Los microscopios

electrónicos de barrido permiten obtener imágenes con unas resoluciones máximas de 3-5 nm, si bien estas resoluciones sólo son posibles con muestras metálicas muy conductoras. Esta técnica tiene la desventaja de que sólo se puede aplicar a materiales conductores. En el caso de que el material no sea conductor (como es el caso de las sílices) se somete a un proceso de recubrimiento con una fina capa metálica para aumentar su conductividad eléctrica.

Parte experimental

El microscopio electrónico de barrido utilizado en el presente trabajo fue el modelo DMS-942 (Zeiss, Alemania). Se empleó un detector de electrones secundarios, un voltaje entre 10 y 20 kV, y se tomaron imágenes entre 1000 y 10000 aumentos. En el presente trabajo se ha empleado esta técnica para examinar las variaciones en la morfología, el tamaño de partícula y la homogeneidad de los sólidos. Como se indicó anteriormente, aquellas muestras que no presentaron la suficiente conductividad eléctrica se metalizaron con oro.

3.4.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión se irradia la muestra con un haz de electrones con una energía de entre 100-200 KeV. Parte de los electrones con los que se bombardea la muestra son transmitidos (atraviesan la muestra) y son empleados para formar las imágenes. La parte de electrones transmitidos permite obtener información sobre la estructura cristalina. Esta técnica alcanza resoluciones de hasta 0,3 nm y permite determinar el orden, la morfología y las dimensiones de los materiales. En esta técnica es recomendable no usar muestras de más de 100 nm de espesor, lo que impediría adquirir imágenes de calidad suficiente.

Parte experimental

El microscopio electrónico de transmisión utilizado en el presente trabajo fue un JEOL 200 EX – II trabajando a 160 kV. Las muestras a analizar se depositaron directamente sobre las rejillas portamuestra del microscopio sin hacer ningún pretratamiento.

Bibliografía

- [1] Suib S. Handbook of zeolite science and technology. Focus on Catalysts 2004.
- [2] Li H, He S, Ma K, Wu Q, Jiao Q, Sun K. Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5. *Appl Catal A-Gen* 2013;450:152-9.
- [3] Zhou L, Lu T, Xu J, Chen M, Zhang C, Chen C, et al. Synthesis of hierarchical MeAPO-5 molecular sieves - Catalysts for the oxidation of hydrocarbons with efficient mass transport. *Microporous Mesoporous Mat* 2012;161:76-83.
- [4] Zheng J, Yi Y, Wang W, Guo K, Ma J, Li R. Synthesis of bi-phases composite zeolites MFZ and its hierarchical effects in isopropylbenzene catalytic cracking. *Microporous Mesoporous Mat* 2013;171:44-52.
- [5] Chen F, Ma L, Cheng DG, Zhan X. Synthesis of hierarchical porous zeolite and its performance in n-heptane cracking. *Catal Commun* 2012;18:110-4.
- [6] Xu F, Wang Y, Wang X, Zhang Y, Tang Y, Yang P. A novel hierarchical nanozeolite composite as sorbent for protein separation in immobilized metal-ion affinity chromatography. *Adv Mater* 2003;15(20):1751-3.
- [7] Liu Y, Xu J, Jin L, Fang Y, Hu H. Synthesis and modification of zeolite NaA adsorbents for separation of hydrogen and methane. *Asia-Pac J Chem Eng* 2009;4(5):666-71.
- [8] Lercher JA, Reitmeier SJ, Gobin OC, Jentys A. Influence of postsynthetic surface modification on shape selective transport of aromatic molecules in HZSM-5. *J Phys Chem C* 2009;113(34):15355-63.
- [9] Lin WG, Wei F, Gu FN, Dong X, Gao L, Zhuang TT, et al. Adsorption of nitrosamines by mesoporous zeolite. *J Colloid Interface Sci* 2010;348(2):621-7.
- [10] Dubois KD, Petushkov A, Garcia Cardona E, Larsen SC, Li G. Adsorption and photochemical properties of a molecular CO₂ reduction catalyst in hierarchical mesoporous ZSM-5: An in situ FTIR study. *J Phys Chem Lett* 2012;3(4):486-92.
- [11] Zha J, Roggendorf H. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing. Ed by C J Brinker and G W Scherer, Academic Press, Boston 1991.
- [12] Boissière C, Larbot A, van der Lee A, Kooyman PJ, Prouzet E. A new synthesis of mesoporous MSU-X silica controlled by a two-step pathway. *Chem Mater* 2000;12(10):2902-13.
- [13] Sun J-H, Coppens M-O. A hydrothermal post-synthesis route for the preparation of high quality MCM-48 silica with a tailored pore size. *J Mater Chem* 2002;12(10):3016-20.
- [14] Impéror-Clerc M, Davidson P, Davidson A. Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. *J Am Chem Soc* 2000;122(48):11925-33.
- [15] Zhao DY, Feng JL, Huo QS, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 1998;279(5350):548-52.
- [16] Xu J, Luan ZH, He HY, Zhou WZ, Kevan L. A reliable synthesis of cubic mesoporous MCM-48 molecular sieve. *Chem Mater* 1998;10(11):3690-8.
- [17] Choy KL. Chemical vapour deposition of coatings. *Prog Mater Sci* 2003;48(2):57-170.
- [18] Gautam S, Mitra S, Mukhopadhyay R, Chaplot SL. Diffusion of acetylene inside Na-Y zeolite: Molecular dynamics simulation studies. *Phys Rev E* 2006;74(4).
- [19] Hou P-X, Yamazaki T, Orikasa H, Kyotani T. An easy method for the synthesis of ordered microporous carbons by the template technique. *Carbon* 2005;43(12):2624-7.
- [20] Sharma VK, Rao MN, Gautam S, Tripathi AK, Kamble VS, Chaplot SL, et al. Rotational dynamics of propylene inside Na-Y zeolite cages. *Pramana-J Phys* 2008;71(5):1165-9.
- [21] Linares-Solano A, Lozano-Castelló D, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D. Carbon activation by alkaline hydroxides: preparation and reactions, porosity and performance. In: Radovic LR, ed. *Chemistry and Physics of Carbon*. Boca Raton. CRC Press 2007 p. 1-62.
- [22] Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 2003;41(2):267-75.
- [23] Liu RL, Shi YF, Wan Y, Meng Y, Zhang FQ, Gu D, et al. Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas. *J Am Chem Soc* 2006;128(35):11652-62.

- [24] Santa CF, Jaber M, Guth JL, Sierra L. Synthesis of texturally biphasic mesoporous carbon-silica composites and carbons. *Microporous Mesoporous Mat* 2013;173(0):53-63.
- [25] Sterk L, Górka J, Vinu A, Jaroniec M. Soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbons in the presence of tetraethyl orthosilicate and silver salt. *Microporous Mesoporous Mat* 2012;156:121-6.
- [26] Ting C-C, Wu H-Y, Vetrivel S, Saikia D, Pan Y-C, Fey GTK, et al. A one-pot route to synthesize highly ordered mesoporous carbons and silicas through organic-inorganic self-assembly of triblock copolymer, sucrose and silica. *Microporous Mesoporous Mat* 2010;128(1-3):1-11.
- [27] Lowell S, Shields JE, Scarlett B. Powder surface area and porosity. London [etc.]. Chapman and Hall. 1984.
- [28] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KWS. Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. New York. Academic Press 1999.
- [29] Tascón JMD. Adsorption by Carbons. Elsevier Science. 2008.
- [30] Gregg SJ, Sing KSW, Salzberg HW. Adsorption surface area and porosity. *J Electrochem Soc* 1967;114(11):279.
- [31] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem* 1985;57(4):603-19.
- [32] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938;60(2):309-19.
- [33] Dubinin MM. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. In: Cadenhead DA, Danielli JF, Rosenberg MD, eds. *Progress in Surface and Membrane Science*. New York. Academic Press 1975 p. 1-70.
- [34] Olivier JP. Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data. *Carbon* 1998;36(10):1469-72.
- [35] Neimark AV, Lin YZ, Ravikovitch PI, Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 2009;47(7):1617-28.
- [36] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR, Anzures MJB. Principios de análisis instrumental. Australia. Cengage Learning. 2008.

4. Activación de carbones mesoporosos ordenados

Artículo I

“Synthesis of ordered micro–mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas”

Artículo II

“Avoiding structure degradation during activation of ordered mesoporous carbons”

Mediante la activación de carbones mesoporosos ordenados (CMOs) se pueden obtener materiales con porosidad bimodal micro-mesoporosa. Por un lado, el control sobre la mesoporosidad se establece mediante la selección de la sílice mesoporosa ordenada utilizada como plantilla (**apartados 1.3.2.2**) y por otro, la microporosidad se desarrolla mediante una activación controlada (**apartado 1.3.1.1**). La **Figura 4.1** esquematiza el procedimiento experimental seguido en este trabajo.

En los artículos I y II se recogen los resultados obtenidos en el estudio de la activación de carbones mesoporosos ordenados tipo CMK-3. Estos carbones se prepararon por infiltración de una sílice SBA-15 (**apartado 3.2.1**) mediante CVD (**apartado 3.3.1.1**). La estructura de un carbón CMK-3 (**B, Figura 4.1**) consiste en barras cilíndricas (que provienen del llenado de los mesoporos de la SBA-15) soportadas por pequeñas barras que unen a las primeras (que provienen de los microporos que interconectan los mesoporos de la SBA-15, **Figura 3.7**). La mesoporosidad del carbón corresponde al espacio libre entre las barras grandes cilíndricas (esta mesoporosidad proviene del espacio que ocupaba la pared de la SBA-15)

En el **artículo I** se presenta un estudio sistemático de la activación, tanto física como química, de un CMO tipo CMK-3 (**B, Figura 4.1**) para obtener un carbón micro-mesoporoso ordenado (**D, Figura 4.1**). Por otro lado, en el **artículo II** se recogen los resultados correspondientes al estudio de la activación química directamente sobre los composites (**A, Figura 4.1**). Se obtuvieron así una serie de composites carbón/sílice

activados (C, **Figura 4.1**), que tras eliminar la plantilla dieron lugar a carbones micro-mesoporosos ordenados (D, **Figura 4.1**). En ambos artículos se estudia la influencia de diferentes variables de activación: tipo de activación, tiempo de tratamiento, proporción másica de agente activante a carbón y temperatura de activación. Se evaluó el efecto de estas variables, tanto sobre la porosidad generada como sobre la conservación de la estructura mesoporosa ordenada.

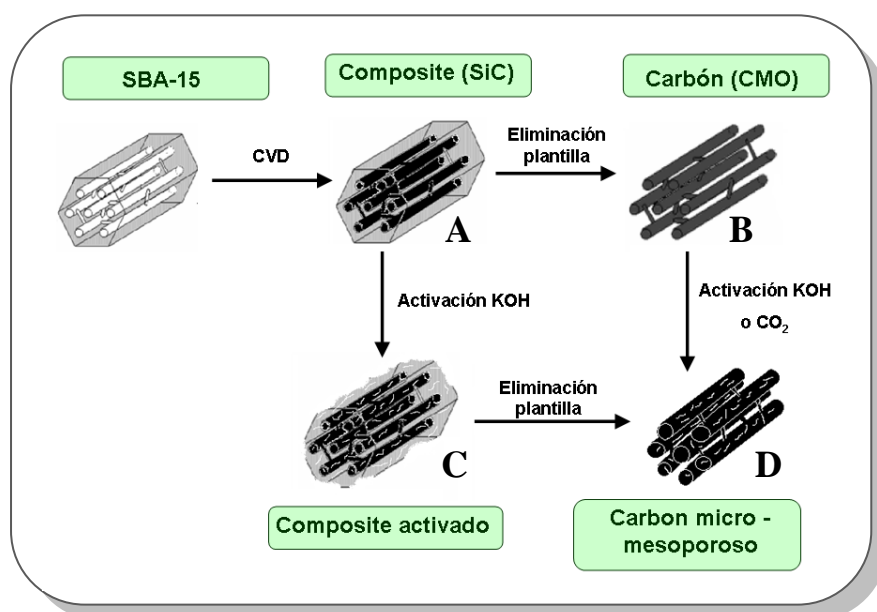


Figura 4.1. Representación esquemática del procedimiento seguido durante el estudio de la activación de carbones mesoporosos ordenados.

El **artículo I** se divide en dos partes: activación física con CO₂ y activación química con KOH. La activación física se llevó a cabo a 800 °C y diferentes tiempos de tratamiento (5, 16, 27 y 32 h). Al aumentar el tiempo de tratamiento (y por lo tanto el grado de quemado o *burn-off*) se produce un aumento del volumen de microporos en los CMOs. Además, también se observa un aumento del volumen de mesoporos y de su tamaño. Pese a que se observa, mediante difracción de rayos X y TEM, una pérdida parcial del orden, la estructura mesoporosa ordenada se conserva incluso para los mayores grados de quemado (66,6%).

En una segunda parte de este artículo se llevó a cabo un estudio sobre el desarrollo de la microporosidad mediante activación con KOH. Para ello, se prepararon varias mezclas

físicas del agente activante y el CMK-3 con diferentes proporciones másicas KOH/CMO (1/1, 2/1, 4/1) y se trataron durante 30 min a diferentes temperaturas de activación (650, 750 y 850 °C). Tanto la temperatura de activación, como la proporción de agente activante, tienen un fuerte efecto en el desarrollo de la microporosidad del material. El aumento de una o ambas de estas variables conlleva un considerable aumento del volumen de microporos. De hecho, se observan aumentos en el volumen de microporos de más del doble, dando áreas superficiales de hasta 1028 m²/g. A diferencia de la activación física, tanto el volumen de mesoporos como su tamaño aumentan muy ligeramente. Sin embargo, las muestras activadas utilizando una proporción KOH/CMO de 4/1 presentan una clara pérdida del orden estructural, llegando incluso al colapso de la estructura para las condiciones más fuertes de activación estudiadas (KOH/CMO=4/1 y 850 °C). Este hecho se observa claramente en el drástico descenso del volumen de mesoporos, en la ausencia de señal a bajo ángulo en difracción de rayos X y en las imágenes de TEM. Esta pérdida de orden puede deberse a que el KOH ataca a las pequeñas barras que soportan las barras primarias que conforman la estructura del CMK-3 (**Figura 4.1B**).

Atendiendo a todo esto se puede concluir que la **activación física** de carbones mesoporosos ordenados preserva en gran medida el orden estructural (salvo el aumento en el volumen y tamaño de mesoporos), pero el desarrollo de la microporosidad es más limitado que en el caso de la activación química. La activación química con KOH es más efectiva con respecto a la microporosidad desarrollada y al mantenimiento tanto del volumen como del tamaño de los mesoporos. Sin embargo, para preservar la estructura mesoporosa ordenada del carbón es necesario trabajar a temperaturas y proporciones de agente activante moderadas.

Para solventar esta limitación de la activación química de CMOs, el **artículo II** plantea la activación directa del composite carbón/sílice. Se espera que la presencia de la plantilla pueda proporcionar soporte y protección al carbón durante el tratamiento de activación, preservando así su estructura ordenada. Este método no había sido estudiando anteriormente y ofreció excelentes resultados, por lo que puede ser extendido a otros tipos de CMO distintos del CMK-3.

En este trabajo se prepararon varias mezclas físicas de agente activante y composite carbón/sílice con diferentes proporciones KOH/CMO (1/1, 2/1, 4/1, 6/1 y 8/1) y se trataron durante 30 min a diferentes temperaturas de activación: 750 y 850 °C. Se caracterizaron tanto las sílices y los carbones como los composites tras el proceso de activación. Se observó que los incrementos en la proporción de KOH y de la temperatura de activación provocan un aumento notable en el volumen de microporos de los composites. Sin embargo, las isothermas de N₂ de los carbones resultantes (tras eliminar la plantilla) revelan un aumento poco pronunciado de la microporosidad para bajas temperaturas y bajas proporciones de agente activante. Para altas proporciones de KOH y altas temperaturas sí se observa un importante desarrollo de la microporosidad en los carbones (el volumen de microporos aumenta más de 5 veces respecto al CMO sin activar, y se alcanzan áreas superficiales BET de hasta 1757 m²/g). Este comportamiento dispar en la evolución de la porosidad para los composites y los carbones parece indicar que el KOH no sólo reacciona con el carbón, sino que también lo hace con la sílice. Mediante la reacción con KOH, la sílice se puede transformar en especies hidrosolubles y ser eliminadas durante la etapa de lavado tras la activación. Estas dos reacciones tienen lugar de manera simultánea y en diferente extensión dependiendo de las condiciones de activación. Para confirmar este hecho, algunos de los composites se calcinaron en aire para eliminar el carbón. Se estudió así la evolución de las características texturales y estructurales de sílice SBA-15 tras el proceso de activación. Las isothermas de adsorción de N₂ mostraron una clara pérdida de la forma típica de la SBA-15, confirmando que parte del KOH reacciona con la sílice.

La activación con KOH, aún en las condiciones más suaves, resultó desarrollar de manera muy eficiente la microporosidad de los composites carbón/sílice. Se obtuvieron áreas superficiales de 1184 m²/g y volúmenes de mesoporos de 0.64 cm³/g. Por tanto, los composites en si mismos son materiales jerárquicos micro-mesoporosos y tendrían aplicación práctica sin la necesidad de eliminar la plantilla con HF.

Respecto a los carbones, se observó que bajo condiciones suaves de activación el desarrollo de la microporosidad es muy limitado. Ésta aumenta al aumentar la temperatura de activación y la proporción de agente activante. El volumen de mesoporos permanece prácticamente invariable en todas las condiciones de activación,

salvo para las muestras preparadas a la mayor temperatura de activación (850 °C), y utilizando las mayores proporciones de agente activante (6/1, 8/1), en cuyos casos aumenta significativamente.

Las distribuciones de tamaños de poro de los carbones muestran, de manera general, una distribución de tamaños de mesoporos muy estrecha y similar a la del carbón de partida. Para las condiciones de activación más fuertes (850 °C y relaciones 6/1 y 8/1), la distribución de tamaños de mesoporos se conserva, pero el máximo de la misma se desplaza a valores ligeramente mayores. A su vez, la distribución de tamaños de microporos se ensancha. Los carbones activados con baja proporción de KOH y bajas temperaturas muestran una importante contribución de microporosidad más estrecha, no obstante según aumentan la proporción de agente activante y la temperatura de activación se produce un ensanchamiento de los microporos.

Los carbones se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X y TEM. Todos los carbones, incluso los activados en condiciones más duras, presentan al menos el pico (100) característico de la simetría hexagonal $p6mm$. La conservación de la estructura fue corroborada mediante TEM. Así, las imágenes de los carbones muestran canales paralelos y ordenados con una separación periódica de 3-4 nm. Estos resultados contrastan enormemente con los obtenidos en el **artículo I**, en el cual los carbones activados a 850 °C con proporciones $KOH/CMO = 4/1$ ya experimentaban un colapso de la estructura. En el presente artículo la estructura sigue conservándose incluso empleando el doble de agente activante.

Finalmente, el **artículo II** establece una comparación de los parámetros texturales obtenidos por adsorción física de N_2 entre de los carbones activados sin plantilla (**artículo I**) y los activados en presencia de plantilla (**artículo II**). Para unas mismas condiciones de activación (proporción de agente activante y temperatura), el desarrollo de la microporosidad es mucho más elevado en el caso de la activación sin plantilla. En el caso de los carbones activados en presencia de la plantilla, el volumen de mesoporos aumenta ligeramente con las condiciones de activación, mientras que, para los carbones activados sin plantilla, disminuye hasta caer drásticamente para altas proporciones de KOH y altas temperaturas de activación.

Atendiendo a todo lo expuesto podemos concluir que la presencia de la plantilla durante el proceso de activación protege la estructura mesoporosa ordenada del carbón. Esto permite el uso de mayores proporciones de agente activante, y por consiguiente, un mayor desarrollo de la microporosidad sin que se produzca un colapso de la estructura. Todo esto hace del presente método una vía altamente efectiva para la activación de carbones mesoporosos ordenados a altas temperaturas y altas proporciones de agente activante. La muestra activada en las condiciones más agresivas estudiadas en el presente trabajo (850 °C y una proporción de KOH/CMO de 8/1) muestra un aumento en el volumen de microporos alrededor de 6 veces el inicial y aun así, la estructura no colapsa, dejando abierta la posibilidad de emplear proporciones de agente activante aún mayores.

**Synthesis of ordered micro-mesoporous
carbons by activation of SBA-15 carbon
replicas**

Microporous and Mesoporous Materials

151 (390-396)

Año 2012



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas

M. Enterría, F. Suárez-García*, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 August 2011

Received in revised form 3 October 2011

Accepted 4 October 2011

Available online 19 October 2011

Keywords:

Chemical activation

Physical activation

Micro-mesoporous carbons

SBA-15

CMK-3

ABSTRACT

Ordered mesoporous carbon (OMC) with hexagonal arrays of tubes (CMK-3) was synthesized by direct replication, using SBA-15 as template and propylene as carbon source. Microporosity was developed in these OMCs with either carbon dioxide or potassium hydroxide as activating agents; effects of these activation treatments on their pore structure were discussed. Pore texture was characterized by gas adsorption, morphology was examined by SEM and the degree of order of porous structure was evaluated by X-ray diffraction and TEM micrography. The specific surface area, microporous volume and total pore volume were markedly enhanced upon activation of CMK-3, but the long-range ordered structure gradually became more disordered. Potassium hydroxide activation develops the materials microporosity in a greater extent than with CO₂, nevertheless moderate temperatures and activating agent proportions must be used in order to preserve the ordered mesoporous structure.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Porous carbon materials have a great scientific and technologic importance thanks to their unique properties (high adsorption capacity of atoms, ions, molecules and supramolecules, high chemical and thermal stability, etc.). So, this kind of porous solids has a huge variety of applications in different fields such as catalysis, adsorption, energy and gas storage, separation and purification.

Nevertheless, most activated carbons are mainly microporous and their pore structure is highly non-uniform. The presence of micropores is crucial in the adsorption of small molecules, but diffusion and blockage problems take place for bigger molecules. Moreover, a precise control of the pore size distribution could improve the performance of these materials in a desired application. Great efforts are being made to control the pore size and its distribution in carbon materials [1–4], however, a strict control of the pore structure is still a challenge.

There are different approaches to prepare mesoporous carbons, for example, catalytic activation of carbon precursors using metal salts or organometallic compounds [5–7], carbonization of polymer blends [8] or carbonization of carbon gels [9,10]. But with these methods it is difficult to obtain mesoporous carbons with a controlled structure and shape on the nanometer scale, and instead carbon materials with non-uniform pore size distribution are obtained.

Early 1990s scientists of the Mobil Technology Corporation discovered the M41S family of mesoporous silicas [11,12]. They employed a new concept, which involved the use of organic molecules allowing the formation of liquid crystal structures. The latter act as directing agents in the synthesis of silica materials. This procedure, which provides the space in which a divided solid can form, is called “soft templating” (exotemplating) [13].

A nanocasting method for the preparation of mesoporous carbons was first reported in 1990 by Ryoo et al. [14], as an extension of the templating concept used in the preparation of zeolites and mesoporous silica materials. But in this case, instead of organic surfactants (liquid crystal structures), highly ordered mesoporous silicas were employed as templates. This procedure is called “hard templating” (endotemplating) and creates voids in a solid by inclusion of template species which occupy space around which the solid forms [13].

In this technique ordered porous silica materials, for instance MCM-48, SBA-1 and SBA-15, are filled with an organic carbon precursor, the composite is carbonized and finally, the template is removed leading to a porous carbon with a pore structure that replicates the pore structure of the parent silica. Thus, the space once occupied by the host silica materials is transformed into pores in the carbon material. The resulting ordered mesoporous carbons (OMCs) have a controllable mesopore structure which can be accurately tuned by appropriate selection of the siliceous template and the infiltration conditions.

Beyond this point, the concept of hierarchical porous structures is very attractive in many fields. Thus, materials containing both micro- and mesopores could have an improved behavior in

* Corresponding author. Tel.: +34 98 5119090; fax: +34 98 5297662.

E-mail address: fabian@incar.csic.es (F. Suárez-García).

different applications, where the mesopore channels would enhance the diffusion of the species into the material and the micropores would perform as adsorption sites. It is therefore of great interest to develop a versatile method to achieve bimodal materials with tailored pore sizes, narrow pore size distributions and a controlled ratio of micro/mesoporosity.

The most obvious way for developing micropores in different carbon materials is based on the well-known physical and chemical activations. Both methods have been applied in an aim to develop microporosity in ordered mesoporous carbons [15–22]. In these papers, it has been demonstrated that it is possible to increase the micropore volume of OMCs, but in many cases the mesopore structure was lost after the activation; and in others, the micropore development was limited. In addition, none of the studies has presented a detailed study of the activation process. Therefore, it is important to establish the optimum conditions for both physical and chemical activations, allowing microporosity development and also preserving the ordered mesoporous structure of the starting ordered mesoporous carbon.

The main objective of the present work is to prepare carbon materials with a bimodal pore size distribution, having a pore size in the range of the micropores and another in the mesopore range. In this work, we have carried out a systematic study of the physical and chemical activation methods, trying to establish the optimum conditions for developing microporosity in ordered mesoporous carbon while preserving their structural order and mesoporosity. For that, we have prepared an ordered mesoporous carbon (CMK-3 type) by chemical vapor deposition on SBA-15 mesoporous silica, which was then physically and chemically activated with CO₂ or KOH, respectively. The structural and porosity evolution of the carbon materials through the activation processes was studied and the optimum conditions for preparing bimodal carbons were determined.

2. Experimental

2.1. Synthesis of the SBA-15 template

The synthesis of SBA-15 silica has been reported with detail in the literature [23]. Here briefly, 28 g of Pluronic P123 (C₃H₆OC₂H₄O) × (Mw = 5800, Aldrich) was dissolved in 735 ml of Milli Q water and 140 ml of 37 wt.% of HCl (Merck). After complete polymer dissolution, 59.5 g of tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich) was added gradually to the solution under stirring. The molar composition of the starting reaction mixture was 0.017 P123/1 TEOS/145.8 H₂O/6.04 HCl. After TEOS hydrolysis and silica-surfactant self assembly at 40 °C for 4 h, the milky solution was aged at 125 °C for 72 h. The product was directly filtered off without washing, dried overnight at 80 °C, and then calcined in air at 550 °C for 6 h.

2.2. Synthesis of ordered mesoporous carbon

The ordered mesoporous carbon was synthesized by chemical vapor deposition (CVD) of the SBA-15 with propylene. Two grams of SBA-15 was placed in a vertical quartz reactor and treated up to 750 °C during 30 min and in argon (99.999% pure) flow of 475 cm³/min. When this temperature was reached, the argon flow was switch to propylene (99.5% pure)/argon flow of 530 cm³/min. Thus, the template was kept at 750 °C and in propylene/argon proportion of 5.5% v/v during 7 h. After this infiltration stage, the atmosphere was changed to argon and the temperature was increased up to 950 °C and kept constant for 2 h. The resulting silica/carbon composite was washed with HF (48%, Merck) to remove the silica template, filtered and repeatedly washed with water. Finally, the

resulting ordered mesoporous carbon (CMO) was dried at 80 °C for 8 h.

2.3. Post-synthesis treatments. Physical and chemical activation of CMO

Physical activation was performed in a vertical reactor, using 1.5 g of CMO. The temperature was increased at a rate of 10 °C/min up to 800 °C under a 50 ml/min argon flow (purity ≥ 99.999%), then the gas flow was switched to CO₂ (purity > 99.998%) and the temperature was maintained constant for 1, 5, 16, 27 and 32 h, which led to reaching different burn off degrees (BO%). The resulting activated carbons are denoted as CMMOXhP, where X is the duration of the gasification stage.

Chemical activation was carried out in a horizontal furnace. Typically, 1 g of CMO was physically mixed with different amounts of powdered KOH (85% pure, Merck). KOH/carbon ratios of 1:1, 2:1 and 4:1 were studied. The KOH/carbon mixture was placed on a ceramic vessel in a furnace and the temperature was increased at 5 °C/min up to different final temperatures of 650, 750 and 850 °C, which were maintained during 30 min under an argon flow of 500 ml/min. The resulting activated carbons are denoted as CMMOXT, where X is the KOH/CMO ratio and T is the activation temperature.

2.4. Characterization methods

An Autosorb-1 (Quantachrome) volumetric adsorption analyzer was used to measure N₂ (purity > 99.999%) adsorption–desorption isotherms at –196 °C in the 10^{–7}–0.99 relative pressure range. Adsorption isotherms of CO₂ (purity > 99.98%) at 0 °C were measured in a semiautomatic adsorption apparatus (Nova-1200, Quantachrome). Prior to the adsorption measurements, samples were degassed overnight at 250 °C under vacuum. Porous texture parameters obtained from the N₂ were: the BET surface area calculated according to the BET model [24] (S_{BET}); the micropore volume (V_{up} (DR, N₂)), calculated by the Dubinin–Radushkevich (DR) method [24]. The density functional theory (DFT) method [25] was employed to obtain the pore size distributions. In the case of carbon materials, the QSDFT (quenched solid density functional theory) method developed by Quantachrome [26] was applied since this method eliminates the artefactual minimum at 1 nm introduced by NLDFT (non-local density functional theory) modeling assumptions [26,27].

X-ray diffraction patterns were recorded on a Siemens D5000 diffractometer using Cu Kα radiation. The low-angle XRD patterns were collected on a scanning range 2θ = 0.5–5°, with a step width of 0.01° and time per step of 1 s. Scanning electron microscopy (SEM) images were taken on a Carl Zeiss microscope (DMS-942). Transmission electron microscopy (TEM) imaging was performed on a JEOL 2000 EX-II instrument operated at 160 kV.

3. Results and discussion

The infiltration degree of SBA-15 silica after the CVD process was evaluated by thermogravimetric analysis in air up to 950 °C. The resulting mass loss had an average value of 57 wt.%. This amount of infiltrated carbon is high compared with other works [28], but no evidence of amorphous carbon was observed by scanning electron microscopy.

Fig. 1 shows the nitrogen adsorption–desorption isotherms at –196 °C for the SBA-15 used as template and for the corresponding CMO prepared by CVD with propylene. Both samples give a type IV isotherm (following the BDDT classification) characteristic of a mesoporous material.

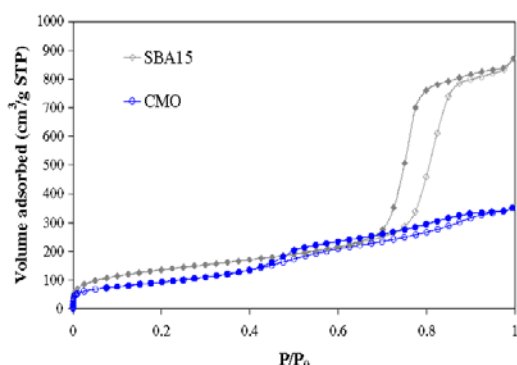


Fig. 1. N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C for the SBA-15 silica used as template and the CMO sample prepared by CVD with propylene.

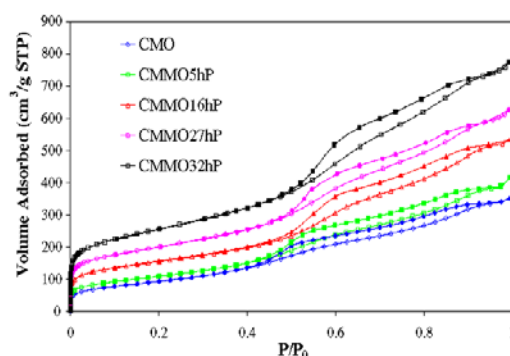


Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C for fresh CMO and the series of CMO physically activated with CO₂.

Several textural parameters for these two samples are collected in Table 1. These data confirm the mesoporous character of both materials. SBA-15 has a narrow pore size distribution centered at 10.5 nm (calculated by NLDFT). CMO sample also shows a narrow pore size distribution but in this case, the maximum of the distribution is centered at 3.4 nm, which is very close to the silica template wall thickness. The low-angle XDR pattern for SBA-15 sample (not shown here) presented three well-defined peaks corresponding to the (100), (110) and (200) reflections, which are characteristic for highly ordered mesostructures belonging to the 2D hexagonal $P6mm$ space group. The unit cell parameter (a) calculated from the 100 peak is 11.1 nm. CMO sample showed the same low-angle reflections (see below) than the SBA-15 used as template, indicating that the replication process was successful. This sample has the same value of the unit cell parameter (a) as SBA-15, which indicates that no contraction of the silica template during the thermal treatment (CVD process) has taken place. This is in agreement with a previous work [28] where cell parameters of carbons prepared by CVD yielded similar values to that for the silica template, while carbons prepared by liquid infiltration with sucrose or pitch showed a decrease of the cell parameters, which was attributed to silica contraction during the thermal treatment of carbonization.

Before discussing the activation results, we wish to indicate that the CMO sample used in this work is a CMK-3 like carbon [29], which corresponds to carbon nanorods arranged in a hexagonal pattern. These rods are supported by pillars, which come from the micropores that interconnect the mesopores in SBA-15 silica.

3.1. Physical activation of CMO with CO₂

Fig. 2 shows nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C for a series of CMO materials activated with CO₂ for different periods of time. This figure also includes the isotherm for fresh CMO for comparison purposes. All isotherms belong to type IV in

the BDDT classification and their shape is maintained (comparing with the CMO sample) even at the highest activation time (i.e. highest BO degree). The nitrogen uptake increases proportionally with the BO at low relative pressures, indicating gradual development of the microporosity. On the other hand, at relative pressures above 0.5a gradual rise of the isotherm slopes is observed with increasing BO. This fact can be attributed to partial gasification of the carbon nanorods, decreasing their diameter and consequently increasing the distance between them. It causes an increase of the mesoporous volume and their size, simultaneously; generation of new micropores is performed.

Table 1 reports the BO degrees achieved and different textural parameters deduced from the N₂ adsorption-desorption isotherms for the series of materials obtained from CMO by physical activation with CO₂. The BO degree increases almost linearly with increasing activation time, reaching a value of 66.3% for the sample activated for 36 h.

Regarding the evolution of the textural parameters, the specific surface area (S_{BET}) increases gradually with increasing BO from 341 (CMO) to 900 m²/g (CMMO32hP). Similarly, the total pore volume (V_T) increases from 0.53 for CMO to 1.16 cm³/g for CMMO32hP, the micropore volume ($V_{\mu p}$) trebles its initial value and the mesopore volume ($V_{m p}$) doubles the one for CMO. So, CMO activation with CO₂ is an effective method for developing its porosity (both microporosity and mesoporosity).

The pore size distributions of CMO and derived physically activated samples are shown in Fig. 3. As expected, all materials show a clearly mesoporous character. Thus, CMO sample exhibits a narrow mesopore size distribution centered at 3.4 nm. This sample also shows the presence of some micropores around 1.1 nm in width. As the BO degree increases, two effects in the PSDs are observed. On one hand, the mesopore size distribution is maintained after the activation, although as the BO increase it becomes slightly wider and undergoes a certain shift to higher values of the main mesopore size (from 3.4 to 4.0 nm) (see Fig. 3 and Table 1). On

Table 1
Textural parameters and unit cell parameter for SBA-15 template, CMO and the series of CMO physically activated with CO₂ at different BOs.

Sample	BO (wt.%)	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	$V_{\mu p}$ (cm ³ /g)	$V_{m p}$ ^a (cm ³ /g)	Micropore size ^b (nm)	Mesopore size ^b (nm)	a^c (nm)
SBA-15	–	495	1.29	0.18	1.11	–	10.5	11.1
CMO	–	341	0.53	0.13	0.40	1.1	3.4	11.0
CMMO5hP	21.4	396	0.60	0.15	0.45	1.1	3.4	11.0
CMMO16hP	35.7	548	0.80	0.22	0.59	1.0	3.7	11.0
CMMO27hP	50.7	705	0.94	0.29	0.65	1.0	3.7	11.1
CMMO31hP	66.3	899	1.16	0.36	0.80	1.0	4.0	11.0

^a Calculated according to the relation $V_{m p} = V_T - V_{\mu p}$ (DR, N₂).

^b Maximum size in the PSD calculated using DFT method.

^c Calculated according to the formula $a = 2/3^{1/2} d_{100}$.

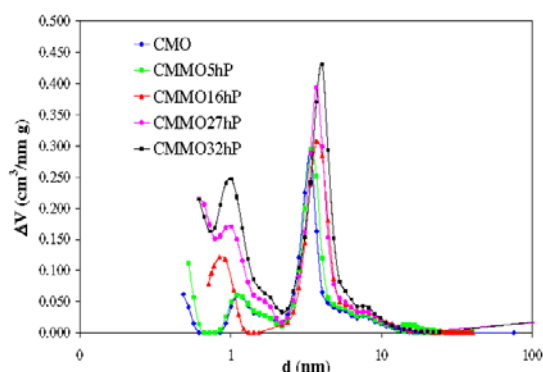


Fig. 3. PSDs calculated from N_2 adsorption isotherms at -196°C by the QSDFT method on fresh CMO and series of CMO activated with CO_2 at different BO degrees.

the other hand, as the BO increases, the micropore volume increases as clearly observed in Fig. 3 and Table 1.

As could be expected from the PSDs, the mesopore structure is maintained after activation, even for a BO as high as 66.3%. Thus, the cell parameter (a) reported in Table 1, which was calculated from the (110) reflection (Fig. 4), does not change for the series of samples physically activated with CO_2 . As one can see in Fig. 4, the XRD patterns reproduce the same peaks present in the SBA-15 used as template, showing an intense and well-resolved peak corresponding to the (100) plane and two peaks characteristic of the 2D hexagonal structure corresponding to the (110) and (200) planes. Although the structural order was maintained in all activated samples as the BO was increased, the main peak at $2\theta = 0.9^\circ$ somewhat decreased in intensity and other peaks at $2\theta = 1.5^\circ$ and 1.8° became progressively weaker indicating a partial loss of long-range ordered pore structure for high BO degrees.

3.2. Chemical activation of CMO with KOH

Chemical activation of CMO was carried out using three different KOH/CMO ratios (1/1, 2/1 and 4/1) and three different activation temperatures (650, 750 and 850°C). Fig. 5 shows nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196°C for the series of CMO-derived materials activated with KOH under different conditions. All samples exhibit type IV isotherms, except the one activated under the strongest conditions used in this work (4/1 ratio and 850°C , CMO41850 sample), which shows a type I isotherm

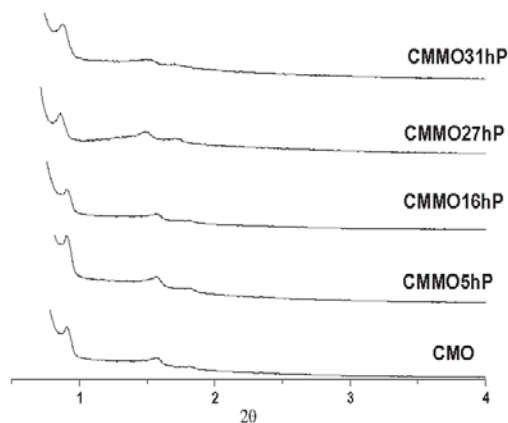


Fig. 4. Low-angle XRD patterns corresponding to fresh CMO and the series of samples physically activated with CO_2 .

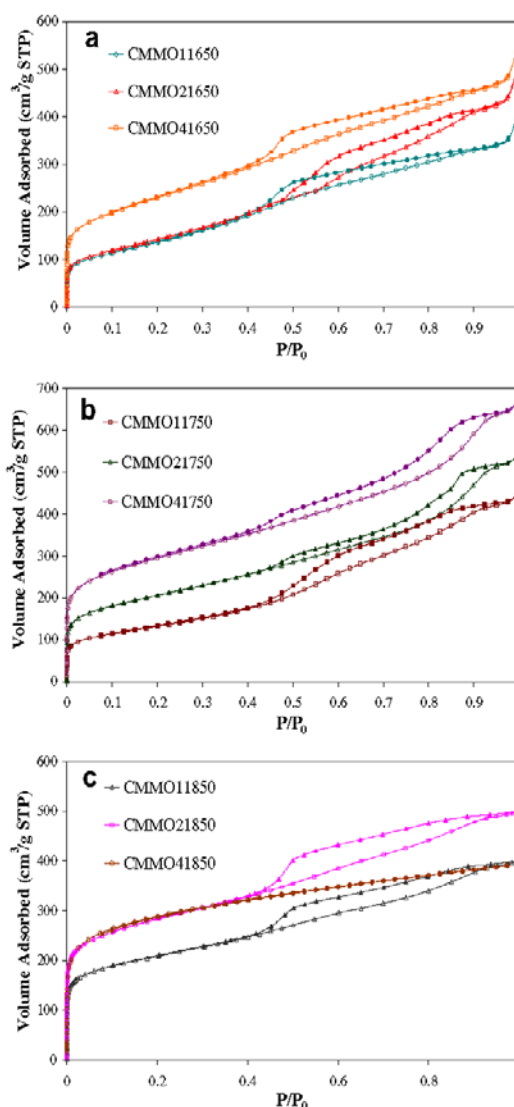


Fig. 5. N_2 adsorption-desorption isotherms at -196°C for fresh CMO and the series of materials chemically activated with different amounts of KOH at 650°C (a), 750°C (b) or 850°C (c).

(Fig. 5c) but with some slope at medium and high relative pressures. This change in the isotherm shape is indicative of the loss of the mesoporosity of the CMO.

The activation temperature and the KOH/CMO ratio have similar effects on the porosity. Thus, when each of these parameters increases, a higher N_2 uptake at low relative pressures is observed.

Different textural parameters deduced from the N_2 adsorption-desorption isotherms for this series of CMO-derived carbons activated with KOH are collected on Table 2. The S_{BET} and V_{MP} increase progressively with increasing activation temperature and/or KOH/CMO ratio and reach maximum values of $1028 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. On the other hand, the total pore volume (V_T) is higher for all the activated samples in comparison to fresh CMO but its evolution is different as a function of the activation temperature. Thus, comparing the materials activated with the same KOH/CMO ratio, samples activated at 850°C have a lower V_T than the ones activated at 750°C . A similar evolution is observed for the mesopore volume (V_{MP}), which increases slightly in comparison

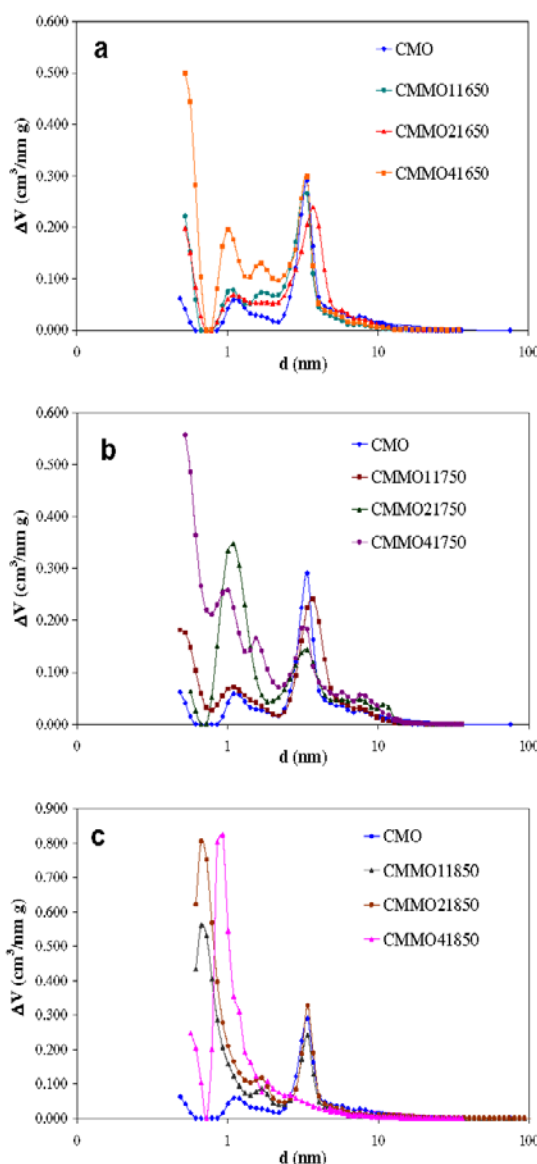
Table 2

Activation yield, textural parameters and unit cell parameter for the series of materials chemically activated with KOH.

Sample	Yield (wt.%)	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	$V_{\mu\text{p}}$ (cm ³ /g)	V_{me}^a (cm ³ /g)	Micropore size ^b (nm)	Mesopore size ^b (nm)	a^c (nm)
CMMO11650	82.2	495	0.59	0.17	0.42	1.0	3.4	11.1
CMMO21650	71.2	517	0.69	0.19	0.49	1.1	3.7	11.1
CMMO41650	64.3	813	0.75	0.32	0.43	1.1	3.7	10.9
CMMO11750	68.3	470	0.66	0.19	0.48	1.0, 1.5	3.7	11.0
CMMO21750	62.2	726	0.81	0.30	0.51	1.1	3.4	10.9
CMMO41750	59.4	1028	1.00	0.42	0.58	1.1	3.4	11.1
CMMO11850	68.2	712	0.61	0.31	0.30	0.7	3.4	11.1
CMMO21850	60.0	960	0.76	0.42	0.34	0.7	3.4	10.9
CMMO41850	50.7	982	0.60	0.44	0.16	0.9	–	–

^a Calculated according to the relation $V_{\text{mp}} = V_T - V_{\mu\text{p}}$ (DR, N₂).

^b Maximum size in the PSD calculated using DFT method.

^c Calculated according to the formula $a = 2/3^{1/2} d_{100}$.

 Fig. 6. PSDs calculated from N₂ adsorption isotherms at –196 °C by the QSDFT method on fresh CMO and the series of CMO activated with different KOH/CMO ratios and at different activation temperatures: (a) 650 °C, (b) 750 °C and (c) 850 °C.

to CMO sample (see Table 1) for the series activated at 650 and 750 °C, whereas it decreases for the series activated at the highest temperature studied here (850 °C). These two facts are indicative of some destruction of the original CMO mesoporosity at the highest temperature and are due to the different activation mechanisms that takes place below and above 750 °C [30]. Thus, at temperatures below 750 °C the activation mainly occurs by the redox reaction between KOH and C to produce the carbonate, hydrogen and elemental potassium, but at higher temperatures the formed carbonate is decomposed to K₂O and CO₂, which can react with the carbon material by a catalyzed carbon gasification [30].

The porosity evolution after the chemical activation process can be better appreciated in Fig. 6, where the PSDs for the resulting samples are shown. First, we can see that in all studied conditions,

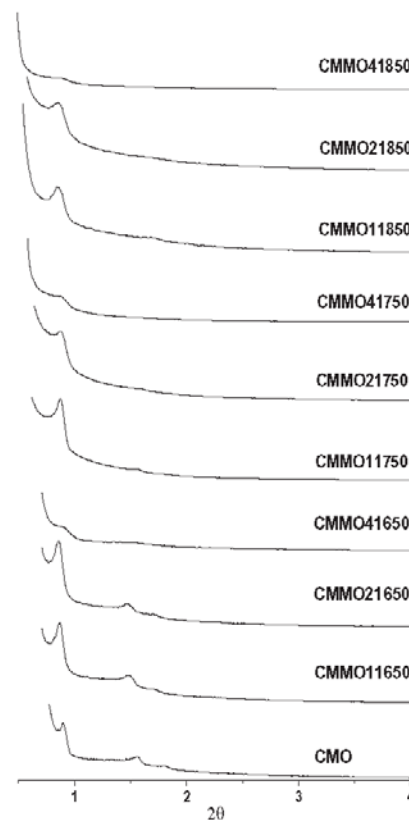


Fig. 7. Low-angle XRD patterns corresponding to fresh CMO and the series of chemically activated materials.

chemical activation with KOH is an effective method for developing microporosity in the CMO sample. At the lowest activation temperature (650 °C) and for KOH/CMO ratios <2/1, narrow microporosity is mainly developed (see Fig. 6). The sample activated with the highest KOH/CMO ratio (CMMO41650) additionally shows the development of wider micropores (1–2 nm). All these activated samples keep the original mesoporosity of the CMO.

The PSDs of the samples activated at 750 °C (Fig. 6b) indicate that the mesoporous character of the CMO sample is maintained. At this temperature, when the lowest KOH/CMO ratio is used, only a small development of narrow microporosity is observed. At higher ratios further micropore development is observed and these two samples present a wide micropore size distribution with both narrow and large micropores. Finally, the materials activated at 850 °C show a significant micropore development for all the KOH/CMO ratios; additionally, these samples exhibit a narrower micropore size

distribution than those activated at lower temperatures, with maxima at 0.7 nm for KOH/CMO ratios 2/1 and at 0.9 nm for sample CMMO41850. Besides, this last sample shows the absence of mesoporosity, which can be attributed to the loss of the nanopillars lying in between the rods of CMO.

As expected from the isotherms and the PSDs, most of the samples chemically activated with KOH retain their mesoporous character after the activation process. This was confirmed by low-angle XRD, as can be seen in Fig. 7. All samples, with the exception of CMMO41850, show the characteristic peaks for the 2D hexagonal structure. The intensity of the peak decreases when increasing either the KOH/CMO ratio or the activation temperature. Thus, for samples activated with a KOH/CMO ratio of 4/1 only the peak corresponding to the (100) diffracting plane is clear, indicating the loss of long-range ordered pore structure, but a partially ordered mesoporous structure is still conserved. Despite this loss of

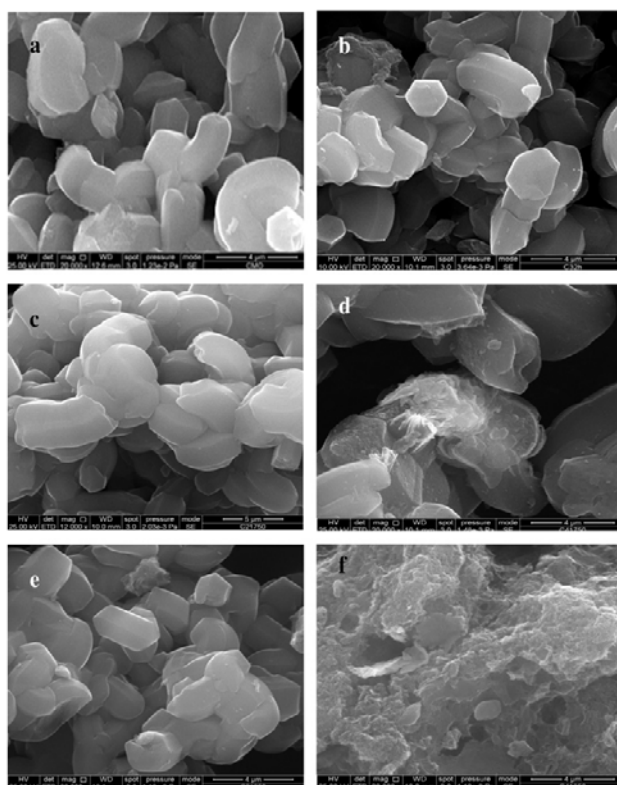


Fig. 8. SEM micrographs of initial ordered mesoporous carbon CMO (a); physically activated carbon CMMO32hP (b) and chemical activated carbons CMMO21750 (c); CMMO24750 (d); CMMO21850 (e) and CMMO41850 (f).

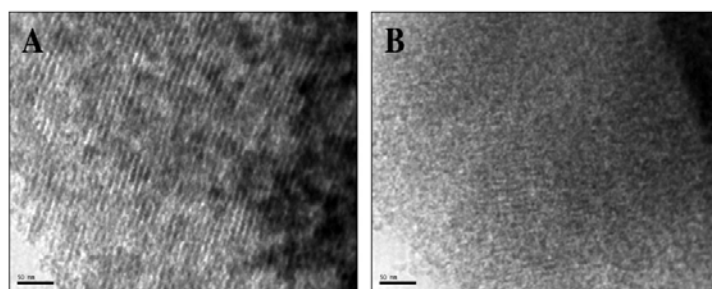


Fig. 9. TEM micrographs of samples: CMMO21750 (a) and CMMO41850 (b).

long-range order, activated samples maintain unchanged the value of unit cell parameter (a) (see Table 2).

Scanning electron microscopy of both physical and chemical activated carbons was used to determine the particle morphology and its distribution (Fig. 8).

Following physical activation (Fig. 8b), the particles have an almost identical morphology as the starting material (CMO) (Fig. 8a), presenting hexagonal and large particles about 3 μm in size. The preservation of the particle morphology is also observed again for chemically activated samples at a low KOH/CMO ratio (Fig. 8c and e). Particle wear led to a partial rupture of the material at high KOH/CMO ratios (Fig. 8d and f) and to an extensive rupture for the material activated at a 4/1 ratio and 850 °C (Fig. 8f).

Finally, transmission electron microscopy was used to check the order degree and the structural evolution of activated carbons. Fig. 9 shows two representative TEM images for the chemically activated series. Thus, Fig. 9 shows that CMMO21750 consist of well-ordered hexagonal arrays of carbon rods, confirming that the ordered pore arrangement of CMO is retained. On the other hand, CMMO41850 carbon shows a disordered structure, carbon nanorods and mesoporous channels of the parent carbon become almost inappreciable confirming the virtually total destruction of the ordered mesopore structure. This situation can be extended for sample bulk, any local ordered domain could not be found, only disordered material was observed.

4. Conclusions

Microporosity development in ordered mesoporous carbon obtained by SBA-15 replication can be adjusted via either carbon dioxide or KOH activation. Varying the activation parameters (e.g. burn off, time, temperature, activating agent proportion, etc.) a micropore/mesopore ratio tuning can be achieved. This provides a versatile synthetic pathway to design porous carbons by tuning the mesoporosity by changing the template, and tuning the microporosity by changing the activation conditions.

As concerns carbon dioxide activation, by increasing the BO degree from 0% to 66.3%, the micropore volume (0.13–0.36 cm^3/g) and specific surface area (341–899 m^2/g) can be significantly increased. At the same time, the mesopore volume and medium mesopore size are increased from 0.40 to 0.80 cm^3/g and 3.4 to 4 nm, respectively. Loss of mesoporous structural order is observed with increasing BO, nevertheless partial order is still maintained at the higher BO studied in this work (66.3%).

Regarding the chemical activation with KOH, both the amount of activating agent and the activation temperature have a strong effect on microporosity development in the ordered mesoporous carbon. The medium mesopore size remains almost identical after activation varying in a 0.3 nm range. Mesopore volume follows the same tendency remaining between 0.40 and 0.48 cm^3/g , except for harsh activation conditions (850 °C and a KOH/CMO ratio of 4:1) in which it deeply decreases to 0.16 cm^3/g . Structural order is lost after activation at high temperatures, up to 850 °C, and KOH/CMO ratios like 4:1.

Comparing both activation methods, we can conclude that KOH activation is more effective than CO_2 activation in terms of increasing specific surface area and micropore volume while mesopore volume is preserved. Mesopore volume and medium mesopore size experiment a further evolve for CO_2 activation, in contrast to this; values of these parameters in KOH fluctuate in a very narrow range. On the other hand, for KOH activation, higher values for micropore volume and surface specific area are reached. Nevertheless KOH activation must be carried out under moderate conditions in order to preserve the ordered mesoporous structure of the CMO.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support (project MAT2009-11375). M. Enterría thanks the Spanish Ministry of Education for an FPU predoctoral research grant.

References

- [1] A.H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1793.
- [2] T. Kyotani, *Carbon* 38 (2000) 269.
- [3] D. Hulicova, A. Oya, *Carbon* 41 (2003) 1443.
- [4] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2073.
- [5] H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda, *Chem. Mater.* 8 (1996) 454.
- [6] H. Tamai, M. Ikeuchi, S. Kojima, H. Yasuda, *Adv. Mater.* 9 (1997) 55.
- [7] O. Tanaiki, N. Yoshizawa, H. Hatori, Y. Yamada, S. Shiraishi, A. Oya, *Carbon* 40 (2002) 457.
- [8] J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, S. Yoshida, T. Iizuka, *Carbon* 35 (1997) 1031.
- [9] F.J. Maldonado-Hodar, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, *Carbon* 37 (1999) 1199.
- [10] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hodar, *Carbon* 43 (2005) 455.
- [11] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [12] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [13] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3604.
- [14] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743.
- [15] M. Armandi, B. Bonelli, E.I. Karaïndrou, C.O. Areal, E. Garrone, *Catal. Today* 138 (2008) 244.
- [16] M. Choi, R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4204.
- [17] J. Gorka, M. Jaroniec, *Carbon* 49 (2011) 154.
- [18] J. Gorka, A. Zawislak, J. Choma, M. Jaroniec, *Carbon* 46 (2008) 1159.
- [19] J. Gorka, A. Zawislak, J. Choma, M. Jaroniec, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5187.
- [20] K.S. Xia, Q.M. Gao, J.H. Jiang, J. Hu, *Carbon* 46 (2008) 1718.
- [21] K.S. Xia, Q.M. Gao, S.Q. Song, C.D. Wu, J.H. Jiang, J. Hu, L. Gao, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 116.
- [22] K.S. Xia, Q.M. Gao, C.D. Wu, S.Q. Song, M.L. Ruan, *Carbon* 45 (2007) 1989.
- [23] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [24] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.W.S. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, New York, 1999.
- [25] P. Tarazona, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 2672.
- [26] A.V. Neimark, Y. Lin, P.I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* 47 (2009) 1617.
- [27] J.P. Olivier, *Carbon* 36 (1998) 1469.
- [28] J. Parmentier, S. Saadallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 139.
- [29] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712.
- [30] A. Linares-Solano, D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, in: L.R. Radovic (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 30, CRC Press, Boca Raton, 2007, p. 1.

**Avoiding structure degradation during
activation of ordered mesoporous carbons**

Carbon

50 (3826-3835)

Año 2012

Available at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Avoiding structure degradation during activation of ordered mesoporous carbons

Marina Enterría, Fabián Suárez-García *, Amelia Martínez-Alonso, Juan M.D. Tascón

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 March 2012

Accepted 4 April 2012

Available online 13 April 2012

ABSTRACT

Hierarchical micro-mesoporous carbons with high porosity development and ordered structure were prepared. The innovative proposal consists in developing microporosity in ordered mesoporous carbon by chemical activation in template presence in order to minimize the structural damage. Thus, we have directly carried out the chemical activation of a mesoporous carbon/silica composite with KOH. The effect on mesoporous ordered structure of both KOH/carbon ratio and activation temperature has been studied. Following chemical activation the specific surface area is increased from 341 to 1757 m²/g and the micropore volume becomes almost six times larger than initial value. Although a slight widening of the mesopore distribution and an increase in the mesopore volume has been observed during activation, TEM and XRD results reveal an excellent conservation of the ordered mesoporous structure during activation even at conditions well above the limits that a CMK-3 type carbon can resist.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nanocasting is one of the most powerful techniques for preparing materials with ordered and uniform pores [1–3]. Thus, following this technique ordered mesoporous carbons (OMC) can be prepared by two methods, which are called “hard templating” (HT) [2–5] and “soft templating” (ST) [3,6,7]. In HT, a rigid inorganic solid is used as template, and the carbon precursor is infiltrated in the porosity of the inorganic solid, usually by liquid impregnation or chemical vapor deposition (CVD), to be further carbonized [2,3]. ST consists in using exo-templating species present in the reaction mixture, which directly interact with the carbon precursor and generate porosity by occlusion of its framework [3,4].

Considering that both pure micro and mesoporous carbons have limitations for certain emerging applications, development of novel hierarchical carbons with tailored pore sizes is required [8]. In this point it would be very interesting to make feasible the synthesis of carbons containing simulta-

neously micro- and meso-pores. These materials will combine the properties of both types of pores: one in the micropore range that provides the solid with a large surface area, necessary to retain small molecules, and another in the mesopore range, that favors the diffusion and access of the molecules into the solid internal cavities. It is expected that this type of materials will have applications in many fields such as electric energy storage [9,10], gas storage [11–13] and catalysis [14]. However, very little knowledge is available to prepare carbons with a controlled bimodal micro-mesopore distribution of pore sizes.

To date, the scarce available reports about the synthesis of the mentioned bimodal carbons [9–13,15–19] follow similar pathways: first, mesoporosity is adjusted by HT or ST, and, after removing the template, the resulting ordered mesoporous carbon is submitted to a post-synthesis activation with KOH or CO₂ in order to generate a controlled microporosity. Thus, the mesoporous structure would be determined by the parent silica and is consequently adjustable by changing

* Corresponding author. Fax: +34 985 29 7662.

E-mail address: fabian@incar.csic.es (F. Suárez-García).
0008-6223/\$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.024>

the template in the HT method or the synthesis conditions in the ST method. On the other hand, microporosity could be adjustable by a precise control of activation parameters. Therefore, microporosity development in ordered mesoporous carbons either by physical activation with CO_2 of HT carbons [9,11,12,16,20] and ST carbons [15] or chemical activation with KOH of HT carbons [13,16,17,20] and ST carbons [10,18,19] was studied. In the case of ST carbons; a notably microporosity development is achieved while a great extent of the ordered mesopore structure is preserved. This is not the case for HT carbons in which post-synthesis activation treatments cause a gradual decrease in regularity of the mesopore arrangements resulting in a loss of long-range order. Hence, under harsh operation conditions activation causes the complete destruction of the mesoporosity by structure collapse and for this reason micropore development is limited.

This drawback was shown in a recent work from our group [16], where we carried out a detailed study of the activation process comparing both chemical and physical activation of a CMK-3 type carbon (more details about CMK-3 type carbons can be found in the literature) [1,21]. As far as we have observed, in the case of CO_2 activation the micropore volume increases by increasing the burn-off degree, but at the same time the mesopore volume and the medium mesopore size also increase and the mesopore size distribution becomes wider. These changes are accompanied by a gradual loss of mesopore structural order. On the other hand, in the case of chemical activation with KOH, we have notice that both the amount of activating agent and the activation temperature have a strong effect on microporosity development. In this case, the medium mesopore size and mesopore volume remain almost identical after activation; except for the harshest activation conditions studied (850°C and a KOH/carbon ratio of 4/1), in which case it deeply decreases. The mesopore structural order is lost after activation when both large amounts of activating agent and high temperatures are used, due to the collapse of the structure. A simultaneous occurrence of micro- and meso-pores in carbons has been demonstrated to be relevant for high performance in energy related applications [9,10], where a hierarchical structure and regularly-interconnected uniform mesopores around micropore carbon walls improve the electrochemical properties of these materials due to enhancement of ion transportation within the pore structure. In view of order to solve the above drawbacks (limited micropore development and loss of the mesopore structural order throughout activation) we propose here a new synthetic strategy, which, to the best of our knowledge, has not been followed before. Thus, we propose to carry out the activation process of this type of carbons (HT mesoporous carbon) directly on the composite material, i.e. in the template presence, because it is expected to prevent mesopore structure deterioration during activation. In the present work, we demonstrate that it is possible to develop a large amount of micropores while preserving the ordered structure of HT mesoporous carbons when the activation is carried out directly on the composite. Thus, hierarchical micro-mesoporous ordered carbons were prepared demonstrating the feasibility of the method proposed here.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of the silica hard template

Synthesis of the selected hard template (SBA-15) was carried out as reported elsewhere [22,23]. The molar composition of the starting reaction mixture used here was 0.017 P123/1 TEOS/145.8 H_2O /6.04 HCl. It was further aged at 125°C for 72 h (details of the specific procedure can be found in our previous work) [16]. P123 is Pluronic P123 and TEOS is tetraethoxysilane, both from Aldrich.

2.2. Synthesis of the carbon/SBA-15 composite

The carbon/silica composite was prepared by CVD with propylene within SBA-15 [16]. SBA-15 (2 g) was placed on a flow-through tube furnace, temperature was increased up to 750°C in argon (flow of $475\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), then a mixture of propylene/argon (5.5% v/v, flow of $530\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) was passed through the reactor and the temperature was maintained during 6 h in order to deposit the carbon precursor. Finally, the sample was carbonized at 950°C during 2 h under argon (flow of $475\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). The resulting carbon/SBA-15 composite was named as SiC. The infiltration degree was measured by thermogravimetric analysis in air (flow of $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) as the mass loss at 950°C . The resulting mass loss had an average value of 55 wt.%.

2.3. Chemical activation of SiC composite

The SiC composite was chemically activated with KOH. To this end, SiC composite (2 g) was physically mixed with different amounts of KOH (see below), the mixture was placed in a horizontal furnace and the temperature was increased (heating rate of 5°C min^{-1}) under argon (flow of $500\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) up to the activation temperature (750 or 850°C), which was maintained during 30 min. After thermal treatment, SiC composites were washed with HCl (1 M) to neutralize the activating agent and/or its decomposition products and then with distilled water until complete chloride removal. A fraction of the resulting activated composites, SiC series, were treated with HF (48%, Merck) to remove the silica template, filtered and repeatedly washed with water to obtain the activated ordered mesoporous carbon (OMC), C series.

The amount of KOH used in the activation was chosen in order to have KOH/OMC weight ratios of 1/1, 2/1, 4/1, 6/1 and 8/1. Thus, the KOH/SiC composite ratios studied were: 0.55/1, 1.10/1, 2.2/1, 3.3/1 and 4.4/1, respectively (the percentage of carbon in the composite is 55 wt.% as mentioned above).

The resulting activated carbons were named as C X1 T, where X is the KOH proportion (1, 2, 4, 6 or 8) and T the activation temperature. Activated SiC composites are denoted as SiC X1 T, where T is the activation temperature and, in this case, X also corresponds to the KOH proportion with respect to carbon (1, 2, 4, 6 or 8) instead of KOH/SiC composite ratios (0.55, 1.10, 2.2, 3.3 or 4.4, respectively) in order to have an easier identification of the equivalent samples.

2.4. Characterization methods

A Quantachrome Autosorb-1 volumetric adsorption analyzer was used to measure N_2 (99.999% pure) adsorption–desorption isotherms at -196°C in the 10^{-6} –0.99 relative pressure range. Adsorption isotherms of CO_2 (99.98% pure) at 0°C were measured in a semiautomatic adsorption apparatus (Nova-4000, Quantachrome). Prior to the measurements, all the samples were degassed overnight at 250°C under vacuum. Porous texture parameters obtained from the N_2 isotherms were: the BET surface area, S_{BET} , calculated according to the BET model [24]; the micropore volume, $V_{\text{DR}}(N_2)$, calculated according to the Dubinin–Radushkevich (DR) equation [24]; the total pore volume, V_T , calculated from the nitrogen uptake at the relative pressure of 0.975, assuming it to be in the liquid state (Gurvitsch rule), and the mesopore volume, V_{mesop} , calculated as the difference between V_T and $V_{\text{DR}}(N_2)$. QSDFT method, recently developed by Quantachrome and which eliminates the artifactic minimum at 1 nm produced by NLDFT modeling assumptions [25], was used to obtain the pore size distribution of the carbons. The CO_2 isotherms were analyzed by means of the DR equation to calculate the narrow micropore volume, $V_{\text{DR}}(CO_2)$ [26].

X-ray diffraction patterns were recorded on a Siemens D5000 diffractometer using $Cu\ K\alpha$ radiation. The low-angle XRD patterns were collected on the scanning range $2\theta = 0.5$ – 5° , step width of 0.01° and time per step of 1 s. Transmission electron microscopy (TEM) images were taken on a JEOL 2000 EX-II instrument operated at 160 kV.

3. Results and discussion

3.1. Porosity evolution during activation of the SiC composites

For this study, we have selected a CMK-3 type carbon as representative of HT mesoporous carbons. A mesoporous silica SBA-15 [23] was used as template and the carbon was prepared by CVD followed by high-temperature carbonization (see details in the Section 2) in order to reduce as much as possible the amount of micropores in the starting mesoporous carbon (see textural parameters of C sample in Table 2), which are usually presented in HT carbons prepared by liquid impregnation [27]. In this way, we can better evaluate how further activation increases the microporosity.

As expected, the carbon/SBA-15 composite (SiC sample), which is used as starting material in this study, exhibits a low nitrogen adsorption capacity (see Fig. 1a) due to the filling of the silica mesoporous channels by the carbon. Nevertheless, the presence of some porosity reveals that the channels are not completely filled by carbon. As mentioned in the Section 2, the percentage of carbon infiltrated in SBA-15 was 55 wt.%. The theoretical maximum infiltration in our SBA-15 is 72 wt.% (this value was obtained by considering that the SBA-15 sample [16] has a total pore volume of $1.29\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, assuming that the infiltrated carbon has a density of 2.0 g cm^{-3} and that carbon completely fills the porosity of SBA-15). Therefore, the presence of some porosity in the composite is expected. However, the achieved infiltration degree

can be considered to be high in comparison with the maximum values reported in the literature (around 50–60 wt.%) [27]. Infiltrations above these values involve the formation of an appreciable amount of amorphous carbon on the template surface.

After the activation process, SiC composites were washed with an 1 M HCl solution and then distilled water in order to remove the activating agent and the reaction products. Nitrogen sorption isotherms corresponding to a selection of the activated composites (KOH/OMC ratios of 1:1, 4:1 and 8:1) activated at 750°C or 850°C are presented in Fig. 1a and b, respectively. Activated composites exhibit type IV sorption isotherms (following the BDDT classification) [28], with clear hysteresis loops, which are typical of mesoporous materials. These isotherms also show some contribution of type I at low relative pressure, which indicates the presence of microporosity. The N_2 uptake at both low and high relative pressures clearly increases with increasing KOH proportion at both activation temperatures. Surprisingly, SiC composites exhibit a significant porosity development (see Table 1), which clearly indicates that not only the carbon, but also the SBA-15 silica reacts with KOH.

N_2 adsorption–desorption isotherms corresponding to the carbon materials obtained after silica removal with HF are displayed in Figs. 1c and d. These activated ordered mesoporous carbons (C X1 T) also exhibit type IV isotherms (in the medium and high P/P_0 ranges) with some contribution of type I (in the low P/P_0 range). As for the SiC composite, the N_2 uptake at $P/P_0 < 0.1$ increases with increasing KOH proportion for both activation temperatures. At the lower activation temperature studied (750°C) and for KOH/OMC ratios $< 4/1$ the increment in nitrogen uptake following activation is not so noticeable (therefore, a low micropore development occurs). However, for higher KOH proportions this increment becomes significant; in fact, the amount of adsorbed nitrogen at low relative pressures reaches values five times larger than for the starting OMC (sample C). In the case of the highest activation temperature (850°C), adsorption increment at low P/P_0 is also observed at low impregnation ratios.

On the other hand, both isotherm shape and slope at medium and high P/P_0 , except for the sample activated under the harshest conditions (sample C 81 850), are maintained almost unchanged regarding the starting OMC (sample C). This indicates that the mesopore size distribution is almost maintained after the activation process.

Comparing the evolution of the SiC and C series of samples throughout activation (see Fig. 1), it is clearly observed that much of the KOH is consumed in reacting with the silica template, as there is no large increase of N_2 uptake when moving from carbons (C series) to their respective activated composites (SiC series). This fact is more noticeable at the activation temperature of 750°C , where the N_2 uptake greatly increases with increasing KOH/OMC ratio for the composite series (Fig. 1a). However, in the case of C series (Fig. 1c) this increase is small at low KOH/OMC ratios. It is at KOH/OMC $\geq 4:1$ and 850°C (Fig. 1d) that the increase of nitrogen uptake from activated silica to final carbon becomes marked. This fact could be expected since silica materials are transformed into water-soluble compounds by reaction with alkali hydroxides. But, despite the use of such strong conditions (pure KOH and

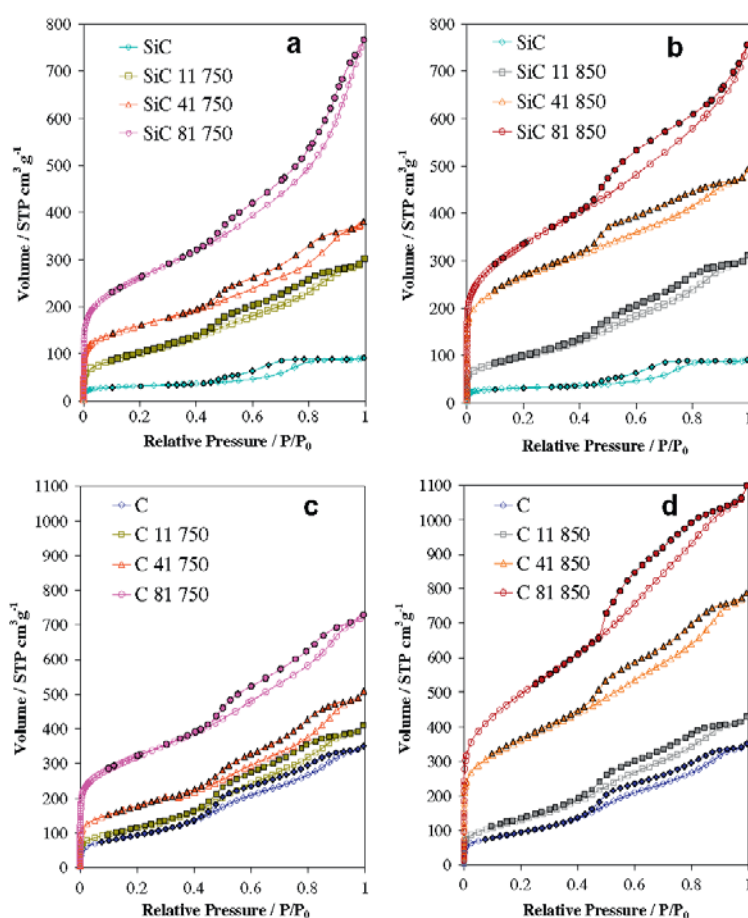


Fig. 1 – N₂ adsorption (full symbols)–desorption (empty symbols) isotherms at 196 °C for SiC composite series chemically activated with different amounts of KOH and for the corresponding ordered mesoporous carbon, C series, at 750 °C (a and c) or 850 °C (b and d).

Table 1 – Activation yield and textural parameters of SiC series.

Sample	Yield ^a (%)	S_{BET} [m ² /g]	V_{T} [cm ³ /g]	V_{DR} (N ₂) [cm ³ /g]	V_{mesop} ^b [cm ³ /g]	V_{DR} (CO ₂) [cm ³ /g]
SiC	–	109	0.14	0.05	0.09	0.04
SiC 11 750	73.6	367	0.44	0.14	0.31	0.08
SiC 21 750	66.5	439	0.69	0.17	0.52	0.10
SiC 41 750	53.2	553	0.57	0.23	0.61	0.15
SiC 61 750	45.3	957	1.16	0.39	0.77	0.19
SiC 81 750	38.4	926	1.13	0.38	0.75	0.18
SiC 11 850	69.2	349	0.46	0.14	0.32	0.09
SiC 21 850	53.7	462	0.47	0.19	0.28	0.14
SiC 41 850	51.8	920	0.73	0.38	0.35	0.16
SiC 61 850	37.1	920	1.00	0.37	0.63	0.19
SiC 81 850	35.2	1184	1.11	0.48	0.64	0.21

^a Composite yield: Final composite weight × 100/initial composite weight.

^b $V_{\text{mesop}} = V_{\text{T}} - V_{\text{DR}} (\text{N}_2)$.

high temperatures), some of the silica still remains after activation, as can be deduced from the differences between isotherms in Fig. 1a and b or Fig. 1c and d, therefore carbon

acts as a “protector” of the silica. To confirm this fact, a portion of SiC composite was calcined at 550 °C in air after activation to eliminate the carbon and recover the silica. N₂

Table 2 – Activation yield and textural parameters of C series.

Sample	Yield ^a (%)	S_{BET} [m ² /g]	V_{T} [cm ³ /g]	$V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$ [cm ³ /g]	V_{mesop}^b [cm ³ /g]	$V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$ [cm ³ /g]
C	–	341	0.53	0.13	0.40	0.05
C 11 750	48.8	411	0.61	0.16	0.45	0.06
C 21 750	47.4	393	0.62	0.15	0.46	0.08
C 41 750	46.6	634	0.75	0.25	0.51	0.11
C 61 750	41.8	1120	1.09	0.44	0.65	0.18
C 81 750	45.6	1124	1.10	0.46	0.65	0.23
C 11 850	50.2	475	0.64	0.18	0.47	0.06
C 21 850	48.9	618	0.75	0.24	0.51	0.12
C 41 850	46.9	1247	1.19	0.52	0.67	0.20
C 61 850	46.9	1500	1.47	0.62	0.85	0.24
C 81 850	40.7	1757	1.64	0.71	0.93	0.25

^a Carbon yield: Final carbon weight after activation and template removal/initial weight of composite $\times 0.55$ (55 wt.% carbon infiltration).

^b $V_{\text{mesop}} = V_{\text{T}} - V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$.

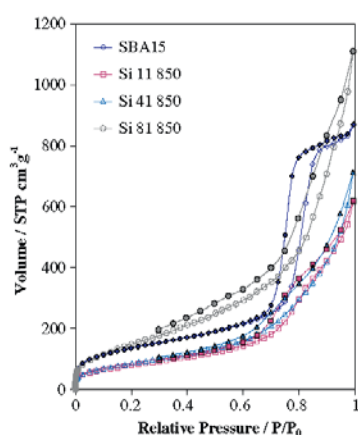


Fig. 2 – N₂ adsorption (empty symbols)–desorption (full symbols) isotherms at 196 °C for SBA-15 silica used as template and for silica materials (Si samples) resulting from chemical activation at 850 °C with different amounts of KOH.

adsorption–desorption isotherms corresponding to SBA-15 used as template and the ones corresponding to SiC series at 850 °C are shown in Fig. 2.

SBA-15 presents a type IV isotherm with a sharp type H1 hysteresis loop characteristic for narrow mesopore size distributions. Silica samples lose this characteristic isotherm shape after activation and hence their mesopore size distributions became wider; nevertheless, they exhibit an important N₂ adsorption capacity.

CO₂ adsorption isotherms at 0 °C were measured in order to characterize the narrow microporosity [29,30]. The OMC (C sample) presents a practically linear isotherm with low CO₂ adsorption values (see Fig. 3), which confirms the nearly total absence of narrow microporosity in this sample, as we previously mentioned, due to the synthesis method used. On the other hand, not only does the CO₂ uptake at high P/P_0 increase with increasing KOH ratio and activation temperature, but the isotherms present a pronounced “knee” at relative pressures below 0.01, especially for the series activated at 750 °C, which is indicative of an important narrow microporosity contribution.

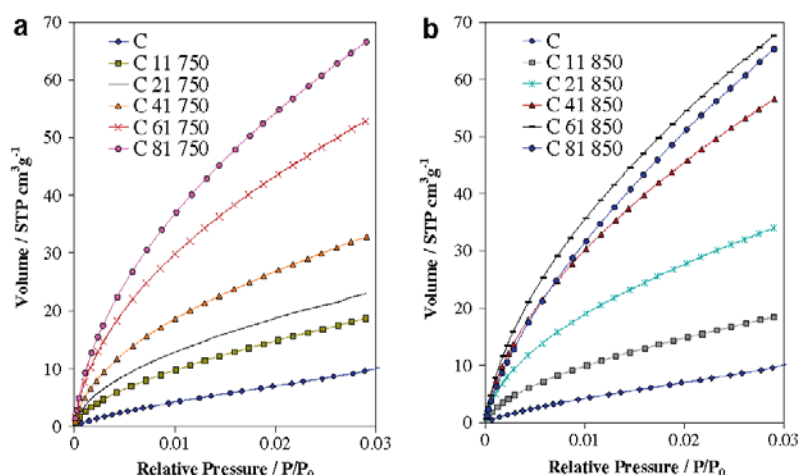


Fig. 3 – CO₂ adsorption isotherms at 0 °C for carbons, C series, chemically activated with different amounts of KOH at 750 °C (a) or 850 °C (b).

The shape of the mentioned isotherms is slightly modified as activation proceeds (increasing the KOH amount), indicating that the narrow micropore volume is increased. It is noteworthy to point out the distinct behavior of C 81 850 (Fig. 3b) as the isotherm is more linear than the others and the adsorbed volume at low relative pressures decreases with respect to C 61 850. This indicates that an increase of narrow micropore size takes place when the activation conditions become harder (see Fig. 1d).

Different textural parameters deduced from the N_2 and CO_2 isotherms for both series (activated SiC composite and activated C) are summarized in Table 1. These parameters confirm the above comments based on isotherm shapes. In general, all the parameters increase with increasing either treatment temperature or KOH proportion in both series.

As concerns the SiC composite series, the starting composite (SiC sample) shows very little porosity development. The activation process has a great efficiency in developing the composite porosity, even for the mildest condition (SiC 11 750 sample), probably owing to the elimination of silica by reaction with KOH. Thus, SiC composites achieve apparent surface areas, S_{BET} , up to $1184 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, total pore volumes, V_T , higher than $1.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and a satisfactory micro- and mesopore development, with $V_{DR}(N_2)$ and V_{mesop} up to 0.48 and $0.77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively. So, these SiC composites have high porosity with a hierarchical micro-mesoporous network, which makes them good candidates for different applications without the need of removing the silica template, and therefore avoiding the use of HF.

Concerning the carbons derived from the activated composites, as we previously stated, at low KOH/OMC ratios ($<4/1$ for the series activated at 750°C and $<2/1$ for the one activated at 850°C) porosity development is limited, likely due to the fact that most of KOH is consumed by reaction with the silica and because of the two different mechanism that take place below and above 750°C . For temperatures higher than 750°C the formed carbonate is decomposed to K_2O and CO_2 leading to a catalyzed carbon gasification [31]. A clear effect of the activation temperature on porosity development can be observed: the higher the activation temperature, the greater the porosity development. Thus, at 750°C , S_{BET} of

$1124 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, V_T of $1.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and $V_{DR}(N_2)$ of $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ are obtained, while at 850°C the respective values are $1757 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1.64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and $0.71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. As concerns the mesoporosity, at 750°C it somewhat increases as the KOH/OMC ratio increases in regard to the ordered mesoporous carbon C, but at 850°C a significant increase in this parameter occurs. These facts indicate that the mesoporous structure of the OMC remains almost invariable for the lower activation temperature, but changes significantly when activation is carried out at 850°C . $V_{DR}(CO_2)$ values follow the same trend as $V_{DR}(N_2)$, increasing gradually with increasing KOH/OMC proportion and activation temperature, and reaching values that

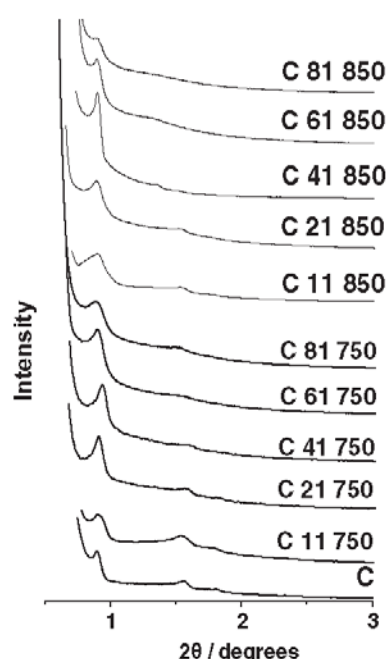


Fig. 5 – Low-angle XRD patterns corresponding to carbons, C series, chemically activated with KOH.

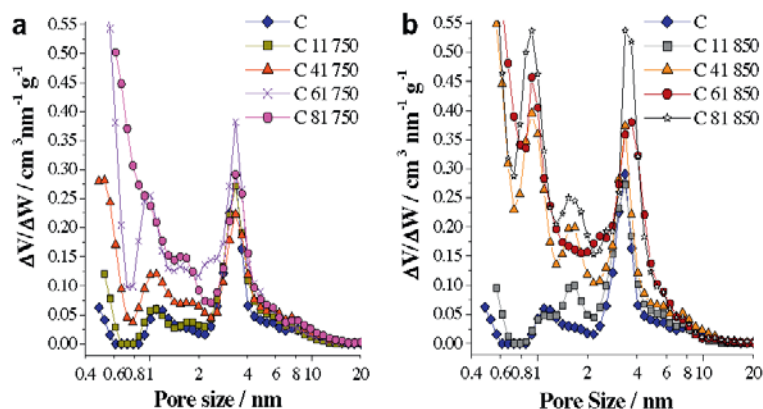


Fig. 4 – Pore size distributions calculated from N_2 adsorption isotherms at 196°C by the QSDFT method on carbons, C series, chemically activated with different amounts of KOH at 750°C (a) or 850°C (b).

are five times larger for both the activated composites and the carbons. $V_{DR}(N_2)$ is always larger than $V_{DR}(CO_2)$ because of the well-known fact that only narrow (≤ 0.7 nm) micropores are filled with CO_2 at the maximum relative pressure (0.03) attained at 273 K and subatmospheric pressures [26].

The above-commented porosity evolution throughout the activation process can be easily visualized in the pore size distributions (PSDs) shown in Fig. 4. The series of samples activated at 750 °C presents a narrow mesopore size distribution centered at 3.4 nm similar to that in the starting OMC. Both, the position of the maximum and the mesopore size distribution width are almost maintained as the KOH/OMC ratio increases. Only a slight increase in the mesopore volume is observed (see Table 1). However, the microporosity clearly increases with increasing KOH/OMC ratio and most of the micropores are developed in the pore size range smaller than 1.1 nm (see Fig. 4a). In the other series (samples activated at 850 °C, Fig. 4b) the mesopore structure is also maintained

but in this case the position of the maximum slightly shifts towards large pore sizes and the mesopore size distribution becomes wider. There is a large increase in the microporosity by increasing the amount of KOH, being most of the micropores smaller than 1.1 nm. Nevertheless, in this case there is also a significant development of larger micropores.

3.2. Structure evolution during activation of the carbon/SBA-15 composites

As Fig. 5 shows, CMK-3 type carbon (sample C) presents the three characteristic low-angle X-ray diffraction peaks corresponding to the (100), (110) and (200) planes (at 2θ of 0.9°, 1.6° and 1.8°, respectively), which are associated to the p6mm hexagonal symmetry of the SBA-15 silica used as template [21,23].

A well-resolved and relatively intense (100) peak can be observed for all samples activated with KOH at both tempera-

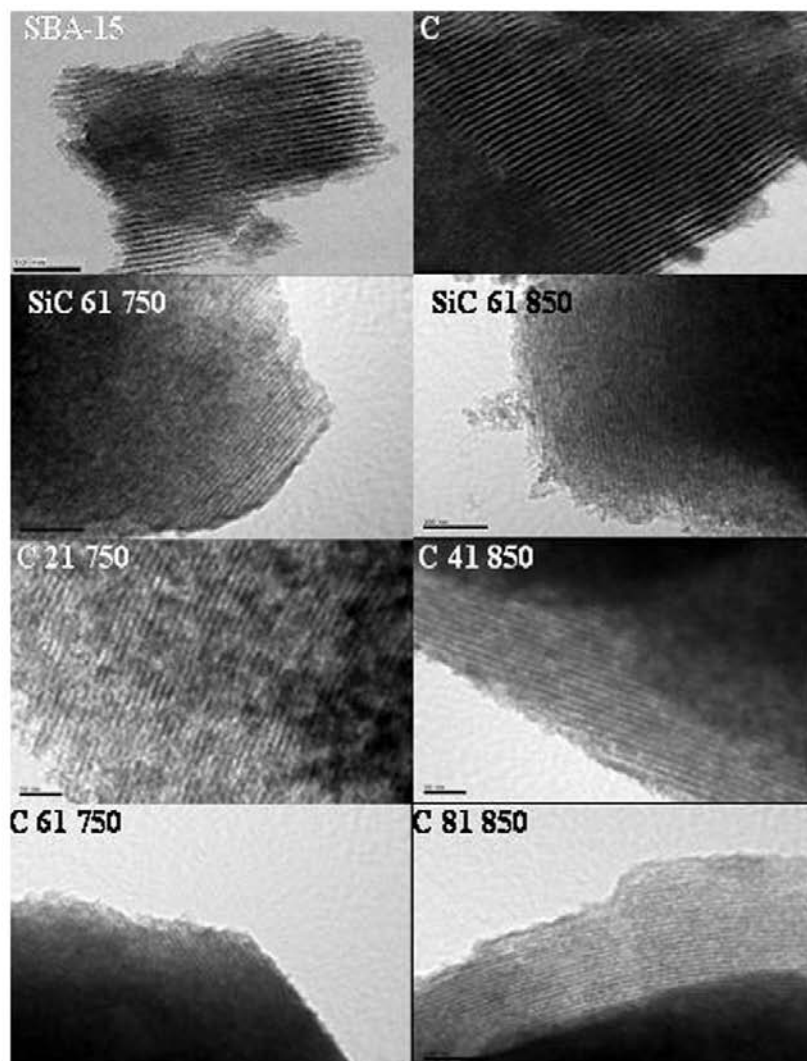


Fig. 6 – TEM micrographs corresponding to a selection of samples: SBA-15 used as template; ordered mesoporous carbon, C sample; activated composites, SiC samples and activated carbons, C samples.

tures. In general, even the (200) and (110) peaks can be appreciated for most of activation conditions, which indicates a large preservation of p6mm symmetry. The samples activated under the hardest conditions (C 61 850 and C 81 850) are the only ones not exhibiting (200) and (110) peaks (thus revealing a partial loss of mesostructural order). This confirms, in general, that a large structural conservation during the activation process in template presence takes place, which does not happen in the case of CMK-3 activation after removing the SBA-15 template as we showed in a previous work [16].

TEM studies confirm the long-range mesostructural order conservation after chemical activation deduced from the XRD analysis. Some representative images are presented in Fig. 6. Both SBA-15 and its carbon inverse replica (sample C) present a high mesoscopic order with clear cylindrical mesoporous channels (SBA-15) or carbon rods (C). This morphology is preserved for either activated composites (e.g., SiC 61 750 and SiC 61 850 samples) or for activated carbons (e.g., C 21 750, C 61 750, C 41 850 and C 81 850 samples).

Activation without template presence in such strong activation conditions (KOH/OMC ratio of 4/1 and activation temperature of 850 °C) led to disordered structures since no ordered domains can be observed in the TEM images of these carbons [16]. No structure collapse can be observed for the sample activated at the harshest conditions used in this work, i.e. C 81 850. This material still shows the characteristically ordered carbon rods of the hexagonal structure without appreciable changes, and only some disordered domains can be found in the bulk of this material. All carbons activated in the presence of the template exhibit ordered and periodic rods around 7 nm wide, with an inter-rod distance about 3.4 nm, which is coincident with the main mesopore size obtained by QSDFT (see Fig. 4) from the N₂ adsorption isotherms.

3.3. Comparison of porosity development in carbons activated with or without template presence

The micropore and mesopore evolution as a function of the KOH/OMC ratio for carbons prepared at 750 and 850 °C are presented in Fig. 7. This figure also includes data for carbons

activated without template presence (CMMO series) obtained previously [16].

As can be seen, a higher micropore volume is developed in the case of samples prepared directly from the carbon (CMMO series) at both temperatures (see Fig. 7a). This is due to consumption of some KOH by reaction with silica when the activation is carried out in template presence. C series activated at 750 °C shows a very small micropore development for KOH/OMC ratios < 4/1. On the other hand, C series activated at 850 °C has a micropore volume similar to that of samples activated at 750 °C but without template (CMMO series) for KOH/OMC ratios < 2/1. At higher ratios, the materials activated at 850 °C show a linear increase of V_{DR} (N₂) with increasing KOH/OMC ratio. As concerns the mesopore volume (Fig. 7b), the two series activated at 750 °C show similar values, which increase slowly with increasing KOH/OMC ratio. The greatest discrepancy between both series is found in the mesopore evolution for samples activated at 850 °C. Thus, for carbons prepared in template presence (C series) this parameter takes the same behavior as for those prepared at 750 °C (increasing with KOH/OMC ratio), but for the CMMO series V_{mesop} decreases (see Fig. 7b). As we have explained previously [16], this decrease in V_{mesop} in the CMMO series is caused by the gradual destruction of the ordered mesoporous structure of the CMK-3 carbon when the activation is carried out under relatively hard conditions (850 °C). Thus, the sample of the CMMO series activated with a KOH/C ratio of 4/1 at 850 °C yields a type I isotherm with a complete loss of its ordered mesoporous structure (see our previous work) [16]. The presence of the template during activation process helps one to preserve the ordered mesostructure. As a consequence, it was possible to use higher amounts of KOH, allowing one to prepare samples with higher porosity development (V_{DR} (N₂), V_T , V_{mesop} and S_{BET}) while the ordered mesoporous structure was preserved.

4. Conclusions

A new pathway for preparing hierarchical micro-mesoporous carbons with controlled and tuneable porosity by direct

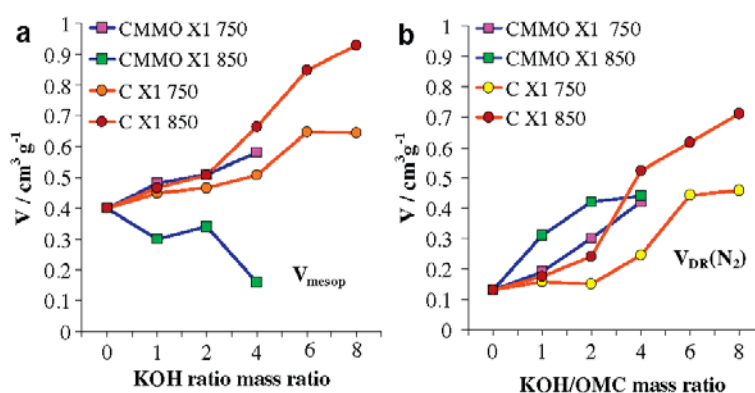


Fig. 7 – Evolution of the micropore volume, V_{DR} (N₂), (a) and mesopore volume, V_{mesop} , (b) with the KOH/OMC mass ratio used in the activation at 750 and 850 °C, on carbons activated in the template presence, C X1 series, and carbons activated without template, CMMO X1 series (data taken from reference [16]).

chemical activation of silica/mesoporous carbon composite was presented here. This new method achieves high micropore development in OMC carbons prepared by the hard templating method, preserving their ordered mesoporous structure, two facts that are known to greatly improve carbon materials performance in electrochemical energy storage [10]. The effect of the KOH/OMC ratio and activation temperature on both microporosity creation and mesopore ordered structure preservation was studied.

SiC composites obtained after activation show a high porosity development. All pore textural parameters increase with increasing KOH/OMC ratio at the two studied activation temperatures. Most of the activated composites reach BET surface areas $> 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, total pore volumes $> 1.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and micropore and mesopore volumes > 0.4 and $0.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively. Thus, these SiC composites could be directly and advantageously used as adsorbents in different applications. KOH has two different reactions with the SiC composites, on the one hand dissolving the silica and on the other creating porosity in the carbon. These two reactions take place simultaneously, but in different extents depending on the activation conditions. Thus, at low activation temperatures the main reaction is silica elimination while at high activation temperatures carbon activation is the predominant one.

Following silica elimination, carbon materials also exhibit a high porosity development. Both, KOH amount and activation temperature have a strong effect on the porosity. At the lower studied temperature, the textural parameters increase with increasing amount of KOH reaching a BET surface area up to $1124 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a total pore volume of $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. The mesopore volume also increases but the mesopore size distribution is maintained unchanged after activation. At 850°C , high porosity development is observed, reaching values of up to S_{BET} of $1757 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, V_{T} of $1.64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$ of $0.71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, which is six times the initial value. At this activation temperature, V_{mesop} increases markedly and also a shift towards a larger pore size and a slight widening of the mesopore size distribution are observed. Despite these changes, TEM and XRD results reveal an excellent conservation of the ordered mesoporous structure during activation, even at conditions well beyond the limits that a CMK-3 type activated without template can resist. Moreover, the best results in literature [9,12,13] reported a twofold or threefold increase in surface area in different ordered mesoporous carbons, while in the present work this increment corresponds to five times.

Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support (Project MAT2009-11375). M. Enterría thanks the Spanish Ministry of Education for her FPU predoctoral research Grant.

REFERENCES

- [1] Ryoo R, Joo SH, Kruk M, Jaroniec M. Ordered mesoporous carbons. *Adv Mater* 2001;13(9):677–81.
- [2] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv Mater* 2006;18(16):2073–94.
- [3] Xia YD, Yang ZX, Mokaya R. Templated nanoscale porous carbons. *Nanoscale* 2010;2(5):639–59.
- [4] Liang CD, Li ZJ, Dai S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angew Chem Int Ed* 2008;47(20):3696–717.
- [5] Ryoo R, Joo SH, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J Phys Chem B* 1999;103(37):7743–6.
- [6] Liang C, Dai S. Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *J Am Chem Soc* 2006;128(16):5316–7.
- [7] Zhang F, Meng Y, Gu D, Yan YuC, Tu B, et al. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia3d bicontinuous cubic structure. *J Am Chem Soc* 2005;127(39):13508–9.
- [8] Davis ME. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* 2002;417(6891):813–21.
- [9] Xia KS, Gao QM, Jiang JH, Hu J. Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. *Carbon* 2008;46(13):1718–26.
- [10] Jin J, Tanaka S, Egashira Y, Nishiyama N. KOH activation of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their enhanced electrochemical properties. *Carbon* 2010;48(7):1985–9.
- [11] Xia KS, Gao QM, Song SQ, Wu CD, Jiang JH, Hu J, et al. CO₂ activation of ordered porous carbon CMK-1 for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(1):116–23.
- [12] Xia KS, Gao QM, Wu CD, Song SQ, Ruan ML. Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon* 2007;45:1989–96.
- [13] Choi M, Ryoo R. Mesoporous carbons with KOH activated framework and their hydrogen adsorption. *J Mater Chem* 2007;17:4204–9.
- [14] Wang X, Li G, Wang W, Jin C, Chen Y. Synthesis, characterization and catalytic performance of hierarchical TS-1 with carbon template from sucrose carbonization. *Microporous Mesoporous Mater* 2011;142(2–3):494–502.
- [15] Gorka J, Jaroniec M. Hierarchically porous phenolic resin-based carbons obtained by block copolymer colloidal silica templating and post-synthesis activation with carbon dioxide and water vapor. *Carbon* 2011;49(1):154–60.
- [16] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;151:390–6.
- [17] Sevilla M, Fuertes AB. CO₂ adsorption by activated templated carbons. *J Colloid Interface Sci* 2012;366(1):147–54.
- [18] Choma J, Gorka J, Jaroniec M, Zawislak A. Development of microporosity in mesoporous carbons. *Top Catal* 2010;53(3–4):283–90.
- [19] Gorka J, Zawislak A, Choma J, Jaroniec M. KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating. *Carbon* 2008;46(8):1159–61.
- [20] Armandi M, Bonelli B, Karaindrou EI, Areal CO, Garrone E. Post-synthesis modifications of SBA-15 carbon replicas: improving hydrogen storage by increasing microporous volume. *Catal Today* 2008;138(3–4):244–8.
- [21] Jun S, Joo SH, Ryoo R, Kruk M, Jaroniec M, Liu Z, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J Am Chem Soc* 2000;122(43):10712–3.
- [22] Lu A-H, Li W-C, Schmidt W, Schüth F. Template synthesis of large pore ordered mesoporous carbon. *Microporous Mesoporous Mater* 2005;80(1–3):117–28.
- [23] Zhao DY, Feng JL, Huo QS, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock copolymer syntheses of

- mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 1998;279(5350):548–52.
- [24] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KWS. Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. New York: Academic Press 1999.
- [25] Neimark AV, Lin Y, Ravikovitch PI, Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 2009;47(7):1617–28.
- [26] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, Casa-Lillo MA, Linares-Solano A. CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* 1998;14(16):4589–96.
- [27] Parmentier J, Saadallah S, Reda M, Gibot P, Roux M, Vidal L, et al. New carbons with controlled nanoporosity obtained by nanocasting using a SBA-15 mesoporous silica host matrix and different preparation routes. *J Phys Chem Solids* 2004;65(2–3):139–46.
- [28] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem* 1985;57(4):603–19.
- [29] Garrido J, Linares-Solano A, Martín-Martínez JM, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F, Torregrosa R. Use of N₂ vs CO₂ in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 1987;3(1):76–81.
- [30] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, Linares-Solano A. Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption. *Langmuir* 1996;12(11):2820–4.
- [31] Linares-Solano A, Lozano-Castelló D, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D. Carbon activation by alkaline hydroxides: preparation and reactions, porosity and performance. In: Radovic LR, editor. *Chemistry and Physics of Carbon*. Boca Raton: CRC Press; 2007. p. 1–62.

5. Replicación de aluminosilicatos jerárquicos

Artículo III

“Preparation of micro-mesoporous aluminosilicate composites prepared by simple zeolite Y /MCM-48 silica assembly”

Artículo IV

“Hierarchical micro-mesoporous carbons by direct replication of bimodal aluminosilicate templates”

Otra posibilidad para la obtención de carbones con distribuciones de poro bimodales es la replicación de plantillas también bimodales. De esta manera, se obtendrían directamente carbones micro-mesoporosos sin necesidad de una etapa post-síntesis de activación. Adicionalmente, este método presenta otra ventaja sobre el empleado en el **Capítulo 4** y es que, en principio, se conseguiría un control estricto de la estructura porosa, no sólo de los mesoporos, como en el caso anterior, sino de los microporos, ya que éstos se formarían mediante la replicación de la microporosidad de la plantilla.

El presente capítulo se divide en dos partes. La primera versa sobre la preparación de los (alumino)silicatos bimodales que se utilizarán como plantilla. Estos materiales se sintetizaron mediante “*soft-templating*” de sílices mesoporosas ordenadas (**apartado 1.3.2.1**) en presencia de partículas de zeolita dispersas en el medio (**artículo III**). De esta manera se obtiene, mediante el crecimiento de una capa de sílice mesoporosa alrededor de las partículas de zeolita, un material con estructura formada por un núcleo microporoso y una corteza mesoporosa, ambos ordenados. Esto posibilitaría el diseño de materiales micro-mesoporosos con diferentes estructuras de manera simple: el núcleo microporoso se podría modificar variando la zeolita empleada (existe una gran variedad de zeolitas) y la corteza mesoporosa se modificaría mediante el cambio de las variables de síntesis. Asimismo, el uso de estos materiales como nanomoldes permitiría la preparación de una gran variedad de materiales de carbono con porosidad jerárquica. Ésta es la temática que aborda el segundo bloque de este capítulo (**artículo IV**).

Preparación de (alumino)silicatos micro-mesoporosos

La interacción entre el surfactante y la zeolita en el medio de reacción es un factor clave que determina el éxito de la síntesis. Esto permitirá que la capa de sílice mesoporosa ordenada se forme alrededor del núcleo zeolítico y no de manera independiente. Las interacciones en el medio de reacción han de tener lugar de tal manera que, primero el surfactante y posteriormente la sílice, rodeen el núcleo de zeolita. Por ello, se plantearon dos vías para la preparación de estos materiales que difieren en la naturaleza de la interacción zeolita-surfactante (**apartado 3.2.2**): i) funcionalización previa de la zeolita y síntesis de la capa mesoporosa dirigida por interacción apolar surfactante-zeolita y ii) síntesis directa de la capa mesoporosa mediante ensamblaje directo zeolita-surfactante dirigido por atracción electrostática.

Funcionalización de la zeolita e interacción apolar surfactante-zeolita.

La primera vía consiste en una funcionalización previa de la superficie de la zeolita con organosilanos, haciéndola más hidrofóbica. Al ser la zeolita funcionalizada altamente apolar, como lo es el surfactante, se espera una repulsión de ésta hacia el medio acuoso y una atracción hacia el surfactante (**apartado 3.2.2.2**). A pesar de que este estudio se encuentra en fase preliminar, se han obtenido resultados interesantes que se detallan a continuación.

Experimental

Síntesis de Silicalita-1.

En un autoclave de 50 cm³ se colocan 14,65 mL de NaOH 0,5 M, 2 g de humo de sílice, 1,666 mL de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y 24,9 mL de H₂O Milli Q. Esta mezcla se trató a 165 °C durante 24 h. Finalmente se eliminó el TPAOH mediante calcinación a 550 °C durante 5 horas.

Funcionalización de la silicalita-1 con hexadeciltrimetoxisilano.

0,5 g de silicalita-1 se dispersaron en una disolución de 50 mL de EtOH, 4 mL H₂O y 2,25 mL de NH₃ al 25%. La mezcla se agitó fuertemente durante 2 horas para dispersar la zeolita. Posteriormente se añadieron diferentes cantidades de

hexadeciltrimetoxisilano (26, 41,6 , 78, 52 μL) y se agitó vigorosamente a temperatura ambiente durante 6 horas. Las diferentes zeolitas funcionalizadas se denominaron C18siX, siendo X el porcentaje másico de hexadeciltrimetoxisilano añadido.

Síntesis de un recubrimiento mesoporoso tipo MCM-48.

0,05 g de silicalita funcionalizada (C18si8) se dispersaron mediante agitación en 108,5 mL de H_2O Milli Q y 9,5 mL de NH_3 al 25% (pH= 11).

Primeramente se estudió el efecto de la cantidad de surfactante añadido al medio. Para ello se añadieron diferentes cantidades de CTAB (**Tabla 5.1**) y tras agitar vigorosamente durante 2 h se añadieron 1,28 g de TEOS. Las muestras se denominaron BiC18si8SX, siendo X la proporción másica de surfactante con respecto a la zeolita añadida.

Posteriormente se llevó a cabo un segundo estudio en el que se fijó la cantidad de surfactante y se varió la cantidad de precursor de sílice. Así, se fijó la cantidad de CTAB en 0,53 g y se añadieron diferentes cantidades de TEOS (**Tabla 5.2**)

La mezcla se dejó agitando durante 18 horas a temperatura ambiente y en un recipiente cerrado. Tras filtrar, las muestras se calcinaron en aire durante 6 horas a 550 ° C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Las muestras se denominaron BiC18si8TX, siendo X la proporción másica de la sílice teórica final respecto a la zeolita añadida

Tabla 5.1. Proporciones de reactivos empleadas en el estudio de la influencia de la proporción de surfactante en el medio.

Muestra	BiC18si8S10	BiC18si8S15	BiC18si8S20
g CTAB/ g C18si8	10	15	20
g TEOS	1,28	1,28	1,28
g C18si8	0,05	0,05	0,05
g CTAB	0,53	0,76	1

Tabla 5.2. Proporciones de reactivos empleadas en el estudio de la influencia del precursor de sílice en el medio.

Muestra	BiC18si8T6	BiC18si8T8
g SiO₂/ g C18si8	6	8
g TEOS	1,20 (0,31 g SiO ₂)	1,55 (0,41 g SiO ₂)
g C18Si8	0,05	0,05
g CTAB	0,76	0,76

Caracterización

Las muestras se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) (**apartado 3.4.4**). Por otro lado, se midieron los espectros de infrarrojo de las diferentes silicalitas funcionalizadas. En el presente trabajo se utilizó la modalidad de reflectancia difusa (DRIFTS) en un espectrómetro *Nicolet Magna IR 560* con un dispositivo *Spectratech* y un detector de alta sensibilidad de aleación de mercurio, cadmio y telurio (MCT/A). Las muestras se secaron previamente a vacío sin calentamiento para eliminar el agua evitando descomponer la muestra. Cada espectro es el resultado de la acumulación de 200 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹, en el intervalo de longitud de onda de 3800-500 cm⁻¹.

Resultados y discusión

Se tomaron imágenes de SEM de la silicalita-1 funcionalizada con diferentes proporciones de octadeciltrimetoxisilano. Como se puede apreciar en la **Figura 5.1**, proporciones por encima del 10% en peso producen una autocondensación del organosilano y, en consecuencia, un recubrimiento inhomogéneo de las partículas de la zeolita. Por el contrario, proporciones bajas (5% en peso) generan un recubrimiento incompleto, apreciándose partículas de zeolita con una superficie muy lisa sin recubrir. En el caso de proporciones entre 8 y 10% en peso, se aprecian superficies limpias pero con rugosidad, lo que indica una funcionalización homogénea de las partículas de silicalita-1 con las cadenas alquílicas. Por tanto, una proporción de entre el 8 y 10% en

peso de octadeciltrimetoxisilano es la cantidad óptima para generar una correcta funcionalización de la superficie de la silicalita-1.

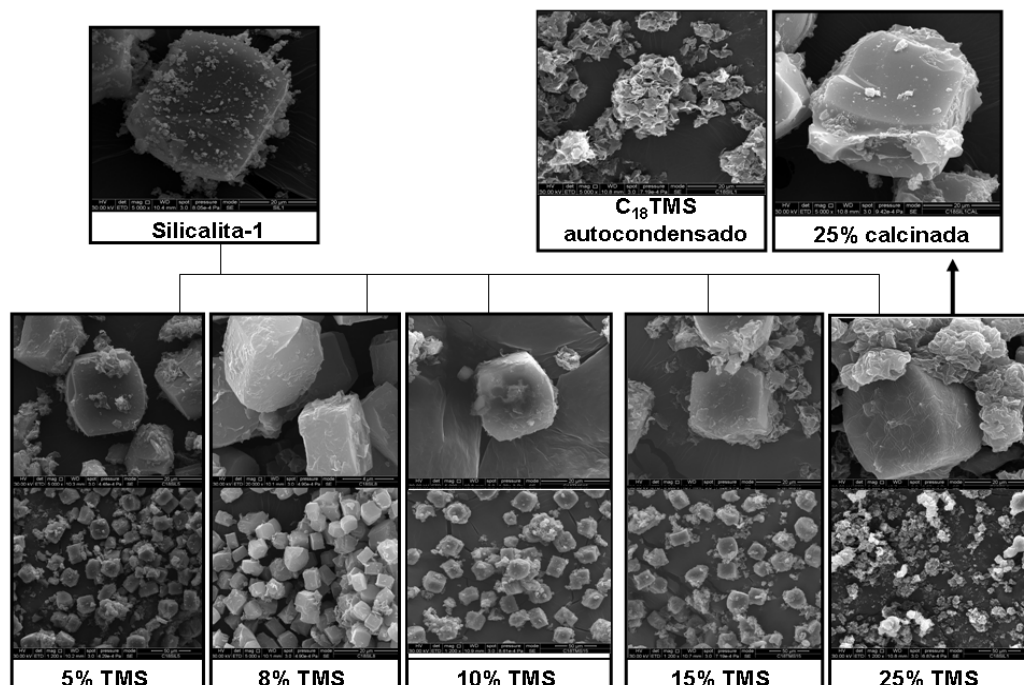


Figura 5.1. Imágenes SEM de las zeolitas funcionalizadas con diferentes proporciones de C18TMS.

La **Figura 5.2** muestra los espectros IR de las zeolitas funcionalizadas comentadas anteriormente. En el espectro de la silicalita-1 aparece una gran banda ancha centrada en $3700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (marcada como **1** en la **Figura 5.2**) que corresponde a la tensión de los grupos hidroxilo terminales de la zeolita y del agua retenida. Se observa claramente cómo tras la funcionalización esta gran banda desaparece sustancialmente (sobre todo en el caso de C18si8). Simultáneamente a la desaparición de esta banda, aparecen tres bandas de tensión C-H en compuestos alifáticos a 2990 , 2920 y 2850 cm^{-1} (marcada con **2** en la **Figura 5.2**), indicando la presencia de cadenas alifáticas ancladas a la superficie de la zeolita. Hacia 1640 cm^{-1} (**3** en la **Figura 5.2**), la banda correspondiente a la flexión OH disminuye en intensidad debido a una disminución de la densidad de hidroxilos libres tras la funcionalización. La intensidad de la banda localizada a 1190 cm^{-1} (**4** en la **Figura 5.2**), correspondiente a la flexión asimétrica O-Si-O, aumenta con el grado de desorden de la estructura y como podemos apreciar aumenta al funcionalizar la zeolita.

La evolución que muestran todas estas bandas indica que la silicalita 1 se ha funcionalizado con C18TMS.

En base a los resultados anteriores, se seleccionó la zeolita funcionalizada con un 8% en peso de octadeciltrimetoxisilano (C18si8) para el estudio de la síntesis de una capa mesoporosa de sílice alrededor de la zeolita.

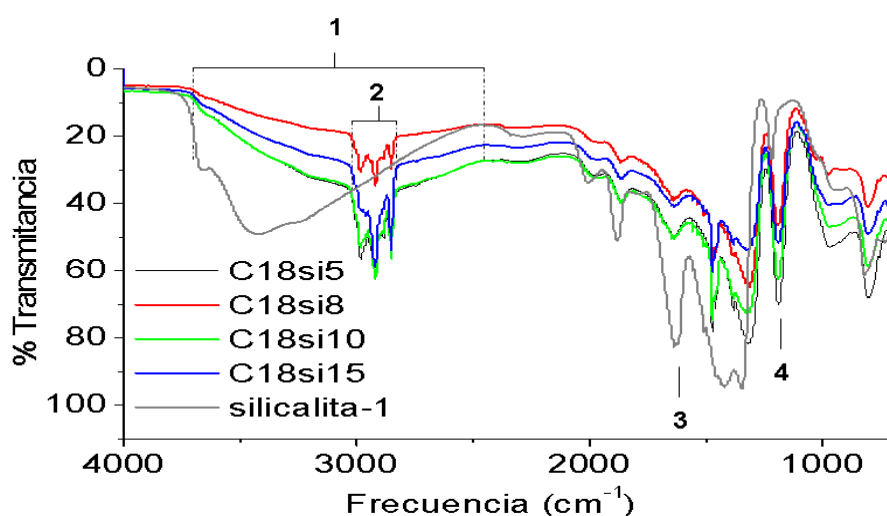


Figura 5.2. Espectros de IR para las zeolitas funcionalizadas con diferentes proporciones de C18TMS.

En la **Figura 5.3** se pueden observar las imágenes de SEM y TEM de las diferentes muestras obtenidas variando primero la proporción de CTAB (**Figura 5.3 a-f**) y posteriormente la proporción de TEOS (**Figura 5.3 g-h**) en el medio de reacción.

Para altas proporciones de CTAB (muestra BiC18si8S20, **Figura 5.3a**) se aprecia cómo el surfactante tiende a agregarse consigo mismo, dando lugar a partículas de silicalita completamente independientes de la sílice mesoporosa generada. Las partículas de la sílice mesoporosa ordenada tienen una morfología típica de una simetría hexagonal, indicando un exceso de surfactante en el medio. Al bajar la proporción de surfactante (muestra BiC18si8S15, **Figura 5.3b**) se puede apreciar un aumento en la interacción CTAB-zeolita puesto que, a pesar de que hay un gran exceso de sílice mesoporosa en relación con la cantidad de zeolita, se ven partículas de silicalita recubiertas con pequeñas partículas que tienen una morfología de MCM-48. Para la muestra

BiC18si8S10 (**Figura 5.3c**) se aprecia la existencia de interacción entre las dos fases, observándose un menor exceso de la sílice mesoporosa.

Por otro lado, en las imágenes de TEM se aprecia un gran exceso de sílice generada por la hidrólisis del TEOS para la muestra BiC18si8S20. En el caso de BiC18si8S15 se aprecia claramente una estructura núcleo/corteza con núcleos de zeolita hexagonales rodeados de un recubrimiento mesoporoso de forma redondeada. Finalmente, la sílice BiC18si8S10 presenta partículas de zeolita recubiertas escasamente y de manera poco homogénea.

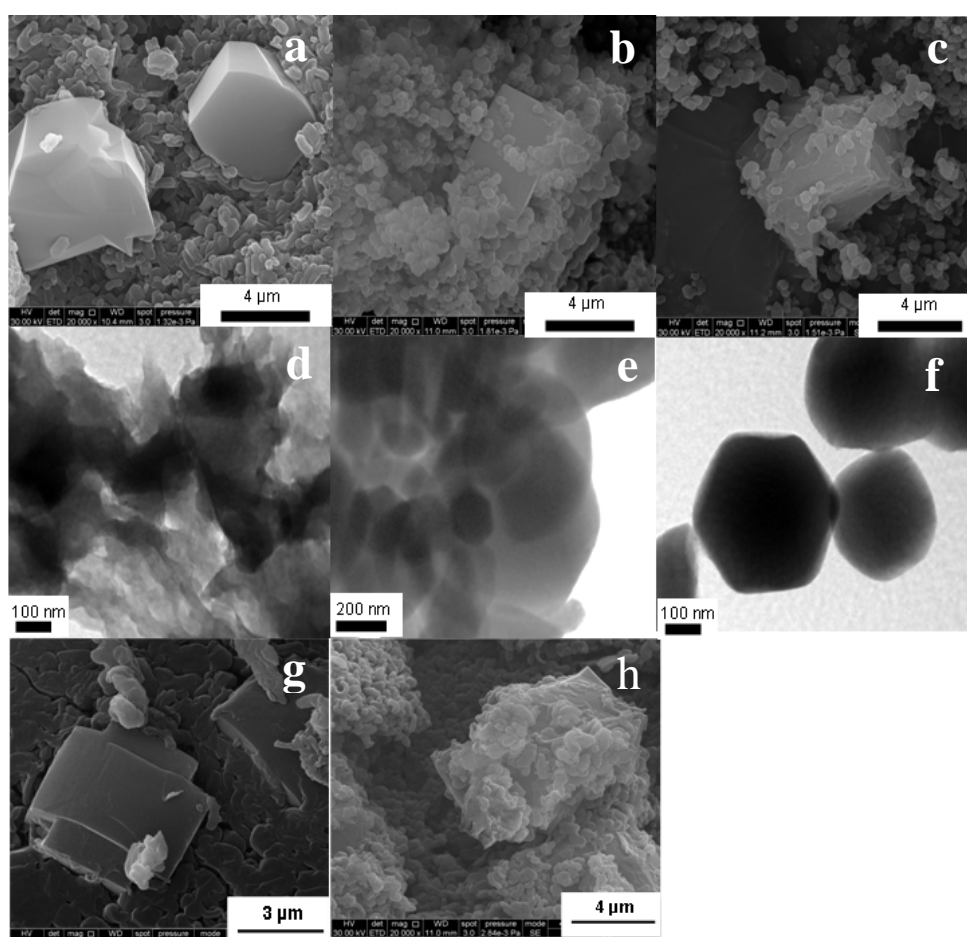


Figura 5.3. Imágenes de SEM correspondientes a las muestras a) BiC18si8S20, b) BiC18si8S15, c) BiC18si8S10, g) BiC18si8T6 y h) BiC18si8T8 e imágenes de TEM correspondientes a las muestras d) BiC18si8S20, e) BiC18si8S15 y f) BiC18si8S10.

En base a estos resultados, se fijó la proporción del 15% en peso de CTAB con respecto a la zeolita y se varió la cantidad de TEOS añadido. Una proporción SiO_2 /zeolita del 8% en peso (muestra BiC18si8T8, **Figura 5.3g**) produce partículas de zeolita incrustadas en una masa de MCM-48, mientras que bajando la proporción de SiO_2 al 6% en peso (BiC18si8T6, **Figura 5.3h**) se observa una clara interacción entre la sílice mesoporosa ordenada y la silicalita, ya que la primera rodea la segunda.

Conclusiones

Se ha conseguido funcionalizar homogéneamente las partículas de silicalita-1 con cadenas alifáticas mediante su reacción con octadeciltrimetoxisilano. Bajo determinadas condiciones de concentración de surfactante (CTAB) y precursor de sílice (TEOS) se consigue recubrir la zeolita funcionalizada con una capa mesoporosa. Este recubrimiento está dirigido por la interacción entre las cadenas alifáticas de la zeolita funcionalizada y el surfactante. Los mejores resultados se obtienen cuando se utilizan proporciones por debajo del 15% en peso de CTAB y del 6% en peso de TEOS. Esta línea de trabajo sigue en marcha, por un lado, mediante la caracterización de los materiales sintetizados y, por otro lado, mediante el ajuste de las variables con vistas a la preparación de un recubrimiento más homogéneo de la sílice sobre el núcleo de zeolita.

Ensamblaje directo zeolita-surfactante mediante atracción electrostática.

La segunda vía para la preparación de aluminosilicatos micro-mesoporosos se basa en la interacción zeolita-surfactante dirigida por la atracción electrostática entre ambos (**apartado 3.2.2.1**). La zeolita en medio fuertemente básico se encuentra cargada negativamente y, por tanto, los surfactantes catiónicos se verían atraídos por ella. Basándose en este tipo de interacción se prepararon aluminosilicatos micro-mesoporosos con estructura núcleo/corteza mediante el crecimiento de MCM-48 sobre partículas de zeolita Y comercial. Los resultados obtenidos se recogen en el **artículo III** de la tesis. El procedimiento experimental consistió en la realización de una síntesis convencional (“*soft templating*”) de la sílice mesoporosa MCM-48, pero en presencia de partículas de zeolita Y. Se variaron la duración del tratamiento hidrotérmico (5, 12 y

24 h) y la proporción de zeolita Y (5, 8, 10 y 15%) añadida al gel de síntesis. Se estudió el efecto de estas variables sobre las propiedades texturales y estructurales de los materiales resultantes.

Previamente a la preparación de estos materiales, se estudió el efecto de las condiciones de síntesis sobre la formación de sílice MCM-48, así como la estabilidad de la zeolita Y en dichas condiciones. En el caso de la MCM-48, se observó que la duración de la etapa hidrotérmica tiene un importante efecto sobre las características texturales y estructurales de la sílice. Así, son necesarias, al menos 12 h de tratamiento para una correcta formación de la sílice. La muestra preparada con una etapa hidrotérmica de 24 h es la que presenta las mejores características texturales y una distribución de tamaños de poro más estrecha, centrada en 3,5 nm. Asimismo, los resultados de DRX verifican la formación de la estructura de la MCM-48 con la aparición de los picos correspondientes a los planos de difracción (211) y (220) característicos de la simetría cúbica $Ia3d$ para las muestras preparadas con una etapa hidrotérmica de, al menos, 12 h.

En el caso de la zeolita Y se observó que es estable en el medio de síntesis (tratamiento hidrotérmico en medio básico) para tratamientos menores o iguales a 12 h. Para tratamientos de 24 h se observa una notable reducción del volumen de microporos y la aparición de mesoporosidad hacia 3,5-7 nm. Esto es debido a la eliminación selectiva de átomos de silicio de la red cristalina de la zeolita por ataque nucleófilo del NaOH. Además, la zeolita Y tratada durante 24 h presenta un pico a bajos ángulos en difracción de rayos X, corroborando la formación de mesoporosidad en la zeolita a tiempos prolongados de tratamiento hidrotérmico. Estos resultados son avalados por las imágenes de SEM y TEM, donde se observan claramente cambios morfológicos y estructurales concordantes con los datos anteriormente mencionados.

La conclusión de este estudio preliminar es que el tratamiento hidrotérmico de 12 horas representa un compromiso entre la formación de MCM-48 ordenada y la estabilidad hidrotérmica de la zeolita Y.

Con respecto a los materiales compuestos zeolita Y/MCM-48 preparados en diferentes condiciones, se observó que las propiedades texturales dependen fuertemente de las condiciones de síntesis, tanto de la cantidad de zeolita como de la duración del tratamiento hidrotérmico. El volumen de microporos aumenta gradualmente con la

cantidad de zeolita añadida. Asimismo, se observó un efecto inesperado: la presencia de la zeolita en el medio de síntesis parece favorecer la formación de la estructura mesoporosa ordenada. Así, para un tratamiento hidrotérmico determinado, la distribución de tamaños de mesoporos se va definiendo conforme aumenta la proporción de zeolita en el medio. Este efecto es mucho más notable a tiempos cortos de tratamiento (5 h), en los que en ausencia de zeolita no se formaba una fase mesoporosa ordenada. Asimismo, a 12 h de tratamiento hidrotérmico ya se obtienen sílices altamente estructuradas. Las distribuciones de tamaños de poro de algunos aluminosilicatos son claramente bimodales con un máximo centrado en 0,8 nm y otro centrado entre 2,9 y 3,5 nm, según el material. La proporción de ambos máximos y el tamaño de mesoporos varían con la cantidad de zeolita añadida al medio.

En cuanto a la caracterización de la estructura de los materiales compuestos, se observa un aumento en la intensidad del pico a $2\theta = 2,7^\circ$, medido por DRX, conforme aumenta la proporción de zeolita. Asimismo, los aluminosilicatos preparados con una etapa hidrotérmica de 5 h muestran picos a bajo ángulo, contrariamente a los que ocurre cuando no se añade zeolita al medio (ver el estudio sobre la preparación de la sílice MCM-48). Las imágenes obtenidas por TEM confirman estos resultados para las muestras tratadas durante 5 h, observándose la estructura de la zeolita embebida en una capa de MCM-48. En el caso de las preparadas con un tratamiento de 12 h se aprecian claras estructuras correspondientes a un núcleo zeolita Y / corteza mesoporosa. En el caso de las muestras tratadas durante 24 h no se han conseguido imágenes concluyentes, ya que no se aprecian estructuras muy definidas.

La comparación entre las isothermas de adsorción de N_2 para los materiales compuestos y las correspondientes mezclas físicas (zeolita Y tratada hidrotérmicamente y MCM-48) aporta evidencias de que la capa mesoporosa se formó alrededor de la zeolita y no de manera independiente. Así, la forma de las isothermas y el volumen de micro y mesoporos resultaron ser completamente diferentes en los composites y las mezclas físicas, presentando los primeros unas mejores características texturales en términos de volúmenes y áreas.

Tras analizar todos los datos obtenidos se propone que la síntesis es favorecida por la zeolita Y, ya que ésta actúa como cebador favoreciendo la rápida formación de la

estructura mesoporosa ordenada. Así, las partículas de zeolita (cargadas negativamente en el medio fuertemente básico) interaccionan con el CTAB (surfactante catiónico), rodeando éste a la zeolita. La posterior hidrólisis del TEOS sobre este núcleo zeolita-CTAB genera un recubrimiento mesoporoso. Este efecto se observa claramente en el caso de tratamientos hidrotérmicos cortos, donde, si no hay zeolita en el medio, no se forma una estructura mesoporosa ordenada, ya que aún no se produjo una restructuración de la sílice por envejecimiento (**apartado 3.2**). Para tratamientos más prolongados, el efecto de restructuración por el tratamiento hidrotérmico es más influyente que el de la zeolita. Si el tratamiento se prolonga demasiado (p.ej. 24 h) la estructura de la zeolita sufre un colapso causando a su vez la destrucción parcial de la estructura mesoporosa ordenada que sustenta.

De los resultados recogidos en el **artículo III** se puede concluir que se ha conseguido preparar materiales jerárquicos micro-mesoporosos con una estructura compuesta por un núcleo microporoso de zeolita Y y una corteza mesoporosa tipo MCM-48. Las características porosas y estructurales pueden ser ajustadas mediante la variación de los parámetros de síntesis. Un tratamiento hidrotérmico de 12 h resulta el más adecuado para obtener aluminosilicatos bimodales con alto orden estructural y textura apropiada.

Replicación de aluminosilicatos micro-mesoporosos

En el **artículo IV**, una selección de los aluminosilicatos micro-mesoporosos preparados en **artículo III** se utilizaron como plantilla para la preparación de carbones mediante depósito químico en fase vapor (**apartado 3.3.1.2**). Para ello, las plantillas (aluminosilicatos) se sometieron a dos infiltraciones diferentes con el objeto de optimizar la réplica de las mismas:

A) Infiltración en una única etapa con acetileno a 600 °C durante 6 h

B) Infiltración en dos etapas: una primera con acetileno a 600 °C durante 4 h y otra con propileno a 750 °C durante 4 h.

Después de la infiltración, los materiales compuestos carbón/sílice se carbonizaron a 900 °C durante 2 h en atmósfera de argón. El procedimiento experimental seguido se detalla en el **apartado 3.3.1.2** del **Capítulo 3** de la presente memoria. Antes del estudio

de la infiltración de los aluminosilicatos bimodales, se realizó un análisis preliminar de la infiltración de la zeolita Y, y de la MCM-48 (sílice preparada con un tratamiento hidrotérmico de 12 h, ver **artículo III**) bajo diferentes condiciones experimentales. Así, se llevaron a cabo dos infiltraciones diferentes, una siguiendo el procedimiento A (acetileno a 600 °C durante 6 h) y otra siguiendo el procedimiento B (acetileno a 600 °C y propileno a 750 °C, de 4 h de duración cada una).

La infiltración en dos etapas (procedimiento B) ofrece mejores resultados en infiltración de la MCM-48. Así, el volumen de mesoporos en los CMK-1 (réplicas carbonosas de la MCM-48) aumenta sustancialmente con respecto a los carbones preparados con una sola infiltración con acetileno (procedimiento A). Sin embargo, los carbones preparados por ambos procedimientos presentan una estructura ordenada, como lo revelan los difractogramas de rayos X. Así, se observan dos picos: uno a $2\theta = 2,8^\circ$ correspondiente a la reflexión (211) típica de la simetría $Ia3d$ (coincidente con la simetría de la MCM-48) y otro a $2\theta = 1,5^\circ$ correspondiente al plano (110) y que es indicativo de un cambio en la simetría. Este pico es debido a la deformación de la estructura de los carbones tras la eliminación de la plantilla (**Figura 5.4**). Esta modificación de la estructura de los CMK-1 se debe a la ausencia de conectividad entre los canales porosos quirales de la MCM-48, que hace posible que las barras que forman el carbón se desplacen al eliminar la sílice.

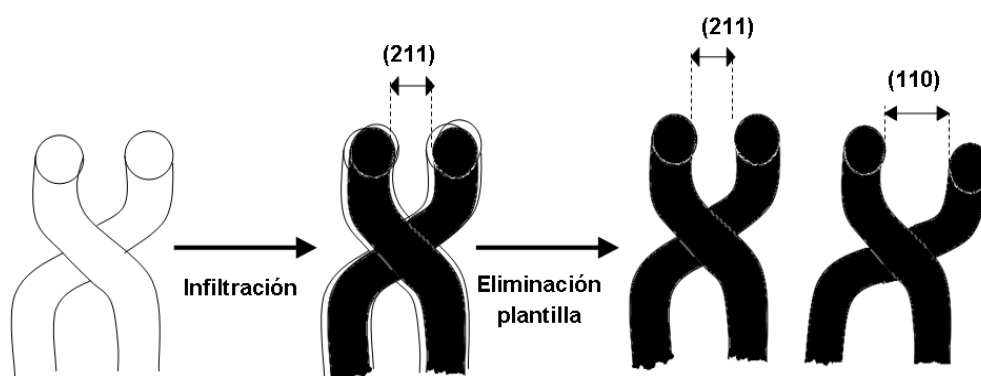


Figura 5.4. Variación de la estructura del CMK-1 tras la eliminación de la plantilla.

En el caso de la zeolita Y, la mejor infiltración se obtiene con una sola etapa de exposición a acetileno (procedimiento A). Así, el volumen de microporos de las réplicas carbonosas disminuye drásticamente al utilizar propileno. Además, mientras que el carbón resultante de la infiltración con acetileno presenta un pico a $2\theta = 6,4^\circ$ (indicativo de que se ha producido la replicación de la estructura de la zeolita), el carbón preparado con acetileno y propileno no muestra dicho pico.

La caracterización de estos carbones mediante microscopía TEM confirma estos resultados. Así, el carbón preparado mediante infiltración simple con acetileno muestra partículas con canales microporosos ordenados (se produce una replicación de la estructura interna de la zeolita). Por otro lado, el carbón preparado mediante infiltración en dos etapas presenta, además de algunas partículas bien replicadas, nanocápsulas de carbono vacías del mismo tamaño que las partículas de zeolita. Esto indica que cuando se utiliza propileno se produce el depósito del mismo en la superficie externa de las partículas. La **Figura 5.5** esquematiza estas dos posibilidades.

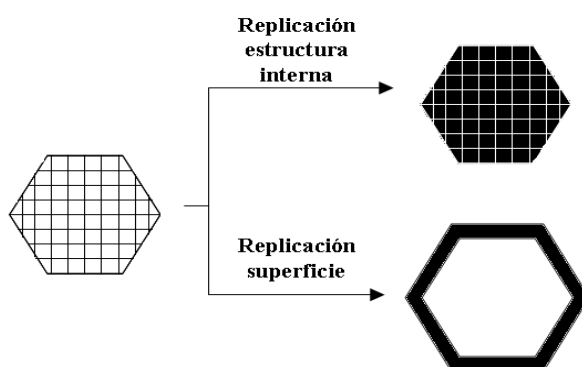


Figura 5.5. Estructuras de los carbones réplica de la zeolita Y en función de las condiciones de operación.

Se seleccionaron varios aluminosilicatos y se infiltraron siguiendo las metodologías indicadas anteriormente. El volumen de microporos de los carbones preparados mediante infiltración simple con acetileno (procedimiento A) aumenta notablemente al aumentar la proporción de zeolita en la plantilla. Por otro lado, el volumen de mesoporos permanece más o menos constante con independencia de la plantilla utilizada. Cuando la infiltración se hace en dos etapas (procedimiento B) se observa una

disminución del volumen de microporos y un aumento del volumen de mesoporos en estos carbones respecto a los anteriores. En este caso, el volumen de microporos es independiente de la plantilla empleada. Esto indica que, al igual que en el caso de la replicación de la zeolita, el propileno no accede correctamente a los poros de la misma, tendiendo a depositarse principalmente en la mesoporosidad de la plantilla bimodal.

Las distribuciones de tamaños de poro confirman el carácter bimodal de los carbones obtenidos por ambos métodos. Así, se observa un máximo en la región de los microporos a 1 nm, correspondiente a la replicación de la estructura de la zeolita, y otro en la región de los mesoporos a 2,4 nm, en el caso de los carbones preparados con acetileno, y a 3,4 nm, el caso de los carbones preparados mediante dos etapas de infiltración. Ambos tamaños de poro se corresponden con la réplica de los mesoporos de la MCM-48. El primero a 2,4 nm puede venir de la infiltración incompleta de los canales mesoporosos, mientras que el segundo a 3,4 nm se corresponde con el espacio entre las barras de carbono que dejan las paredes de la plantilla al eliminarla (**Figura 5.6**).

Para confirmar esto, se seleccionó una plantilla con un 10% de zeolita (Bi 10 12) y se varió la duración de las etapas de infiltración. Así, además de las muestras preparadas por los procedimientos A y B, se prepararon carbones con las siguientes etapas: acetileno 5 h / propileno 1 h y acetileno 4 h / propileno 3 h.

Se observó claramente el desplazamiento del máximo de la distribución de tamaños de poro al aumentar la duración de la etapa con propileno. El tamaño medio de poro se desplaza desde 2,4 nm, para la muestra preparada solo con acetileno, hasta 3,4 nm, para la muestra infiltrada con propileno durante 4 h. En la **Figura 5.6** se esquematiza la asignación de los tamaños de mesoporo en función del grado de infiltración de la plantilla.

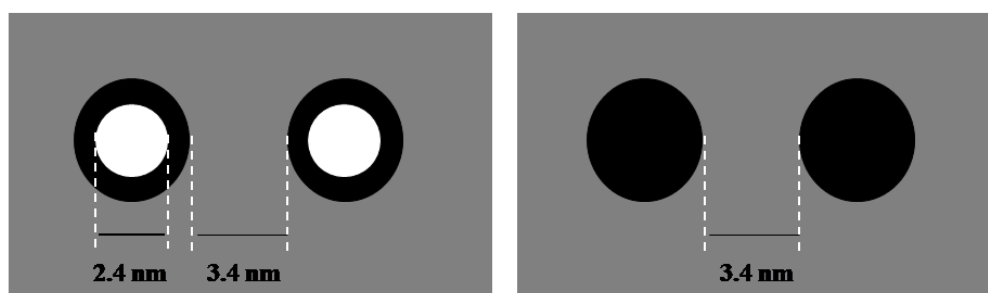


Figura 5.6. Representación esquemática de la evolución del tamaño de poro en función del grado de infiltración.

Con respecto al orden estructural, los carbones preparados únicamente con acetileno presentan picos a bajo ángulo indicando la replicación del recubrimiento mesoporoso. También presentan un pico a $2\theta = 6,3^\circ$, indicando la replicación del núcleo de zeolita. Por otro lado, los carbones preparados mediante infiltración en dos etapas (procedimiento B) no presentan picos en sus difractogramas de rayos X. Esto es debido, tal y como se observa en las imágenes de SEM, a que estos carbones presentan una importante cantidad de carbón amorfo depositado, que enmascara al material ordenado. Finalmente, las imágenes de TEM muestran claras estructuras núcleo/corteza para los carbones preparados por simple infiltración con acetileno. Así, se aprecia un núcleo microporoso ordenado recubierto de una capa porosa con mesoporos orientados al azar.

En este trabajo se ha presentado por primera vez, al menos hasta lo que nos consta, un método que permite controlar tanto la microestructura como la mesoestructura de los materiales de carbono de manera simultánea. Se concluye que el acetileno permite una buena replicación de la microporosidad, mientras que el propileno es más efectivo para la infiltración de los mesoporos. El inconveniente del propileno es que cuando se deposita en exceso lo hace preferentemente en el recubrimiento mesoporoso, obturando los microporos del núcleo de zeolita. Teniendo en cuenta tanto la textura porosa como el orden estructural de los carbones resultantes, los mejores resultados se obtienen cuando la infiltración se realiza sólo con acetileno a 600 °C durante 6 h. Sin embargo, se necesita aumentar el grado de infiltración de la plantilla para conseguir una replicación completa de mesoporosidad. En esta línea, en el futuro se llevará a cabo un estudio más exhaustivo de la infiltración de estas plantillas con acetileno, aumentando la duración de la etapa de infiltración y modificando los parámetros de la infiltración.

**Preparation of hierarchical micro-
mesoporous aluminosilicate composites by
simple Y zeolite/MCM-48 silica assembly**

Enviado a publicación

Año 2013

Preparation of hierarchical micro-mesoporous aluminosilicate composites by simple Y zeolite/MCM-48 silica assembly

Marina Enterría, Fabián Suárez-García, Amelia Martínez-Alonso, Juan M.D. Tascón*
Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain.

Abstract

A simple procedure to obtain hierarchical micro-mesoporous aluminosilicate composites was developed by growing MCM-48 silica over commercial Y zeolite. The obtained hierarchical composites have a microporous core and a mesoporous shell. The process consists in assembling dispersed Y zeolite with a mesoporous silica phase that is formed “in situ” by “soft-templating” with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant. The Y zeolite/MCM-48 silica proportion and aging time were varied to study their effects on the final porosity and structure of the hierarchical composites. The pore textural and structural characteristics did not match those of the corresponding respective Y zeolite/MCM-48 silica physical mixtures. This implies that the synthesized composites integrate micropores and mesopores in the same bulk. The obtained composites exhibited micropore and mesopore volumes ranging between 0.15-0.31 and 0.30-0.51 cm³/g, respectively. X-ray diffraction (XRD) and N₂ adsorption results revealed that the presence of zeolite in the reaction medium favors the formation of mesoporosity in the obtained materials, especially for short hydrothermal treatments. TEM results show that the obtained adsorbents are constituted by an integrated micro-mesoporous bimodal system in which Y zeolite is surrounded by a thin cover of MCM-48 silica.

1. Introduction

As it is well known, zeolites are characterized by an extremely uniform microporous network. For a number of applications, is necessary to avoid diffusion restrictions dictated by micropores or blockage phenomena caused by voluminous compounds in micropores [1, 2]. Thus, analogous materials to zeolites with hierarchical micro-mesoporosity are required to solve this blockage problems. Such composites integrated into a single body will combine in one improved material the properties of both types of porous systems [3, 4]. Therefore, efforts have been made to achieve this synergistic effect but the narrow region in which synthesis conditions of both microporous and mesoporous silicas coincide makes it difficult. Five different approaches to synthesize hierarchical micro-mesoporous composites can be found in the literature:

a) Recrystallization of ordered mesoporous silicas [5, 6] using pre-synthesized mesoporous silica as starting material. In this method, amorphous walls are coated by a zeolitic template (i.e. tetrapropylammonium hydroxide) and converted into crystalline walls by hydrothermal treatment. The main problem in this procedure is that mesoporous materials are not hydrothermally stable and, consequently, they do not stand the required hydrothermal treatment.

b) Zeolite-seeding [7, 8] approach, which lies in obtaining zeolite precursors without reaching their crystallization. Then, a conventional “soft templating” of ordered mesoporous silica is performed “in situ” using the obtained secondary building units as silica source. Even though the presence of both mesoporous and zeolitic phases was demonstrated, no evidence was provided for whether a mesoporous structure with zeolitic walls or a physical mixture was obtained.

c) Mesoporous carbon templating during crystallization [9, 10]. A zeolite synthesis is performed in the presence of 10-50 nm carbon particles. A post-calcination will remove carbon particles leading to mesopores within the zeolite. The main drawback of this method is the need for pre-synthesis of the nanometric carbon particles that act as template.

d) Alkaline extraction of zeolites [11, 12], whereby intracrystalline mesopores are created by removal of framework atoms. Strong alkaline treatment causes selective

extraction of silicon atoms from the zeolite producing mesopores. This approach is attractive but its destructive nature causes the loss of shape-selectivity of zeolites.

e) Combining mesostructure and microstructure-directing agents [13, 14] constitutes another approach. Nevertheless, a controlled synthesis is very tedious and, in most of the cases, uncommon surfactants have to be used.

In this work we propose a simple strategy that consists in overgrowing mesoporous silica on crystalline zeolite particles. To this end a preformed zeolite is added to a mesoporous silica gel. As a result, one could obtain silica materials with a zeolitic core and a mesoporous cover. There are some works reporting on such an approach [15-17] but they did not study systematically the effect of synthesis conditions on the final texture and structure of the materials. The aim of this work is to develop a simple method to prepare hierarchical micro-mesoporous aluminosilicate composites by MCM-48 silica overgrowth on Y zeolite while avoiding the formation of physical mixtures and achieving a synergistic effect. We have carried out a detailed study of the effect of synthesis variables in order to establish the optimum conditions to obtain hierarchical materials with connected micro-mesoporosity.

2. Experimental

2.1 Reference samples: synthesis of MCM-48 silica and thermal treatments to commercial Y zeolite.

We have slightly varied a typical synthesis of MCM-48 silica gel [18]. The initial molar relations were 1:0.23:0.55:122 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CTAB}/\text{H}_2\text{O}$. The mixture was hydrothermally treated at 100 °C during 5, 12 or 24 h in a 250 cm³ glass vessel. The resulting samples were named Si-T, where T stands for the duration of the thermal treatment in hours.

The zeolite used in this work was subjected to the proposed synthesis media in order to test its stability. Thus, 0.23 g of commercial Y zeolite (zY) (Molecular Sieve Type Y, ammonium, powder, Alfa Aesar) was dispersed in 78 mL H_2O / 8.8 g CTAB/10 mL NaOH 2M solution. Then, 10.25 mL EtOH was added to the mixture to simulate the ethanol generated by tetraethyl orthosilicate (TEOS) hydrolysis in MCM-48 synthesis. Molar relations were the same as used for MCM-48 synthesis but in this case, TEOS

was not added. These mixtures were hydrothermally treated at the same temperature and time as in MCM-48 synthesis. Samples were named as zY-T, where T stands for the duration of the thermal treatment in hours.

Both mesoporous silicas and zeolites were recovered by filtration and CTAB was removed by calcination in air during 6 h at 550 °C.

2.2 Synthesis of micro-mesoporous composites.

The selected synthesis conditions mimic the ones described in Section 2.1 for the MCM-48 silica, but commercial zeolite was added to the synthesis mixture. To an aqueous solution of surfactant (78 mL H₂O/ 8.8 g CTAB), 10 mL NaOH 2M was added. After that, different amounts of commercial Y zeolite were added to the mixture and dispersed by vigorous stirring during 1 hour at room temperature. After that, 10 mL TEOS (98%, Aldrich) was added and then the solution was vigorously stirred during 30 min. The resulting gel was treated at 100 °C for different times (5, 12 or 24 h). The solid was recovered by filtration and CTAB was removed by calcination in air of the sample during 6 h at 550 °C. The weight percentage of Y zeolite in respect to the total SiO₂ (5, 8, 10, 15 or 20 wt %) and the hydrothermal treatment time (5, 12 or 24 h) were varied along the series. The samples were named as Bi-X-T, where X is the weight percentage of Y zeolite relative to the total composite weight (calculated by summing the amount of theoretical SiO₂ derived from TEOS hydrolysis and the amount of added zeolite) and T is the time of thermal treatment in hours.

2.3. Physical mixtures.

For comparison purposes, physical mixtures of Y zeolite and MCM-48 silica have been prepared. We have selected two different proportions. The mixtures were denoted as PM X% SiT zYT where X stands for zeolite proportion and T for hydrothermal treatment duration. In the first selected mixture, 8% zY-12 was mixed with 90% Si-12 and it was named PM8% Si12 zY12. This proportion corresponds to the Bi 8 12 silica sample prepared in Section 2.2. The second selected sample was a mixture of 10% zY-24 with 90% Si-24. It was denoted PM10% Si24 zY24 and corresponds to the Bi 10 24 silica sample prepared in Section 2.2.

2.4 Materials characterization.

Nitrogen (99.999 % pure) adsorption–desorption isotherms at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the 10^{-6} - 0.99 relative pressure range were obtained in a Quantachrome Autosorb-1 volumetric adsorption analyzer. Prior to the measurements, all the samples were degassed overnight at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ under vacuum. Porous texture parameters obtained from the N_2 isotherms were: the BET surface area, S_{BET} , calculated according to the BET equation [19]; the micropore volume, $V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$, calculated according to the Dubinin-Radushkevich (DR) equation [19]; the total pore volume, V_{T} , calculated from the nitrogen uptake at a relative pressure of 0.975, and the mesopore volume, V_{mesop} , calculated as the difference between V_{T} and $V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$. The non-local density functional theory (NLDFT) method was used to obtain the pore size distribution of the studied materials.

X-ray diffraction patterns were recorded in a Siemens D5000 diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Low-angle XRD patterns were collected in the scanning range $2\theta = 0.5\text{--}5^{\circ}$, with a step width of 0.01° and a time per step of 3 s. The high-angle XRD patterns were collected in the scanning range $2\theta = 5\text{--}50^{\circ}$, with a step width of 0.015° and a time per step of 1 s. Scanning electron microscopy (SEM) images were taken in a DSM-942 microscope (Carl Zeiss). Transmission electron microscopy (TEM) images were taken in a JEOL 2000 EX-II instrument operated at 160 kV.

3. Results and discussion

3.1 Thermal treatment effect on MCM-48 silica and commercial Y zeolite.

We have first evaluated the effect of hydrothermal treatment duration on porosity and structure of the MCM-48 silica (Si-T series) and the commercial Y zeolite (zY-T series). Figure 1a and 1b shows N_2 adsorption isotherms at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ for the Si-T and zY-T series, respectively. Fig. 1c and 1d present the respective PSDs calculated by the NLDFT method. The Si-T series yields type IV isotherms (according to the IUPAC classification), typical of mesoporous materials. These adsorption isotherms show a sharp inflection at a relative pressure between 0.2 and 0.3 corresponding to capillary condensation in mesopores of uniform size. The N_2 adsorption isotherm of the Si-24 sample exhibits a sharper condensation step, indicative of a narrower distribution of mesopore sizes than for the samples treated for shorter times (Si-5 and Si-12). This

phenomenon is clearly observed in the corresponding pore size distributions (Fig. 1c). The hydrothermal treatments of short and intermediate duration (Si-5 and Si-12) lead to wide mesopore size distributions. However Si-24 yields a narrow mesopore distribution centered at 3.5 nm (Fig. 1c). The main mesopore size remains constant around 3.5 nm for all the Si-T materials due to the fact that the wall thickness in the MCM-48 materials is relatively constant regardless of treatment duration [20].

The zY sample yields a type I isotherm, (Fig 1b) and a narrow PSD centered at 1 nm. The hydrothermal treatment modifies the porosity of the zeolite, decreasing the N₂ uptake as the duration of the treatment increases. The Y zeolite is hydrothermally stable for treatments shorter than 12 h (zY-5 and zY-12 samples present N₂ adsorption isotherms that are almost identical to that of the untreated zeolite (Fig. 1a). Nevertheless, for the longest treatment time studied in this work (24 h) the amount of adsorbed N₂ decreases substantially (Fig. 1b). The zY-24 isotherm exhibits a noticeable slope indicating the occurrence of mesopores. The pore size distributions of zY-5 and zY-12 are virtually identical to that of the untreated Y zeolite, showing a narrow maximum centered at 1 nm. zY-24 undergoes a narrowing in the PSD, showing a maximum at 0.7 nm. For this sample, a new shoulder arises around 3.5-7 nm, implying the formation of mesopores (Fig. 1d).

Porous textural parameters derived from the aforementioned adsorption isotherms are displayed in Table 1. The surface area of the Si-T series of samples does not extensively change with treatment duration and remains little changed in the interval of 485-569 m²/g. In contrast to this, S_{BET} changes drastically for the zY-T series, decreasing from 835 to 372 m²/g in the case of zY-24.

Y zeolite is hydrothermally stable for 5 and 12 h of hydrothermal treatment since the original zY micropore volume remains unchanged (0.33-0.30 cm³/g). For zY-24 sample, the micropore volume falls down to 0.16 cm³/g while the mesopore volume increases to 0.07 cm³/g, indicating that mesopore formation takes place upon alkaline treatment.

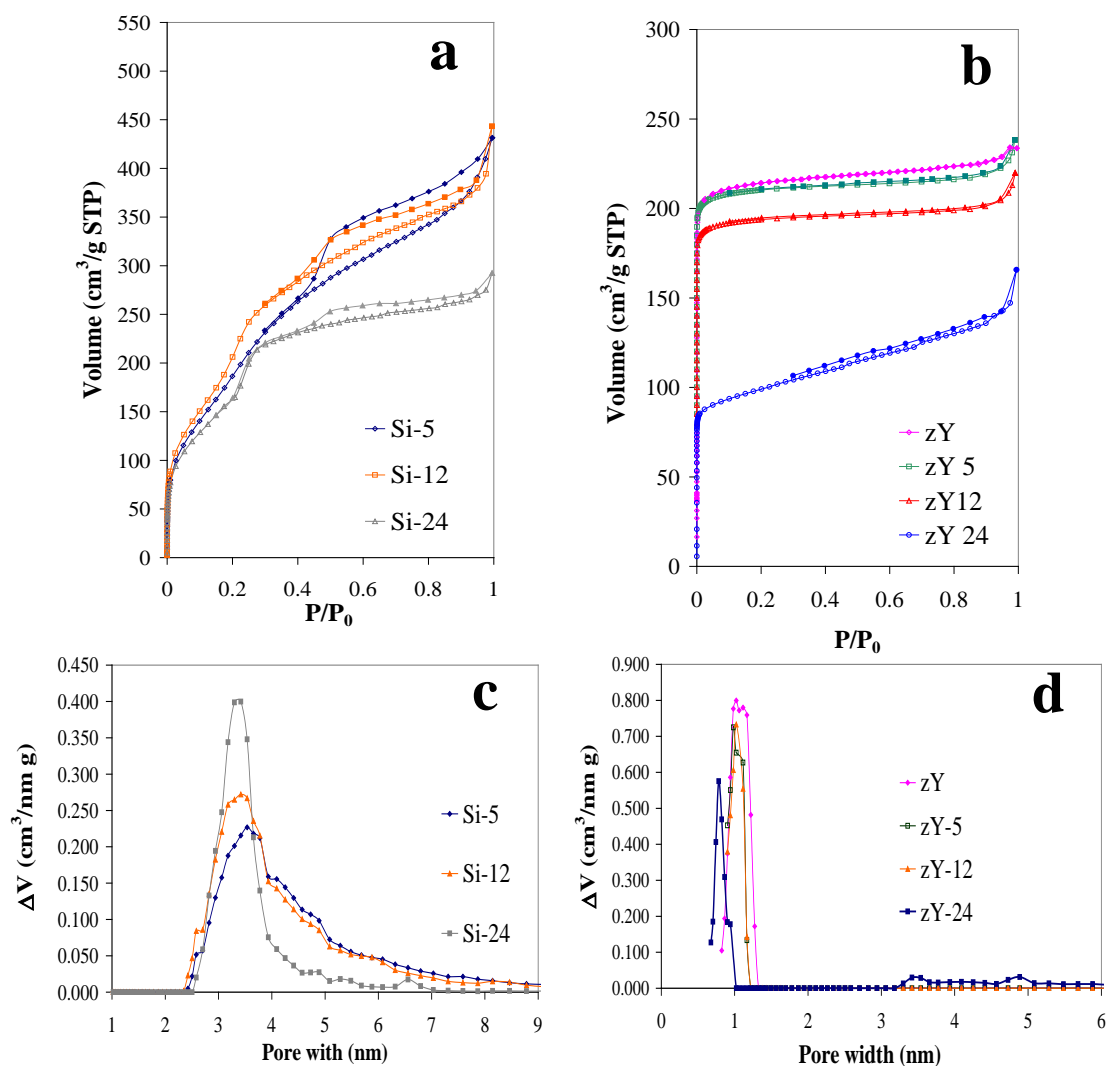


Figure 1. N₂ adsorption isotherms at -196 °C for a) Si-T series and b) zY-T series, the corresponding pore size distributions of c) Si-T series and d) zY-T series.

It is well known that strong alkaline hydrothermal treatment provokes the removal of silicon atoms from the zeolite framework. This selective extraction causes the collapse of adjacent micropores, producing mesopores around 3-4 nm in size [11, 12, 21]. Moreover, when this alkaline treatment is carried out in the presence of organic cations, the redissolved secondary building units of the zeolite can condense around the CTAB micelles, which act as a pore-growth moderator [6, 11, 22, 23]. Therefore, the appearance of new maxima in the PSD of zY-24 (Fig. 1d) indicates that, for prolonged treatments, mesoporosity is formed by the above-mentioned processes. On the other hand, the dissolved silica units can easily precipitate on the zeolite surface or into the pore entrances, causing pore blocking and pore size decrease, respectively [21]. This

pore blockage is clearly observed in Y zeolite after 24 h hydrothermal treatment (zY-24 sample). The surface area decreases substantially in comparison with the untreated zeolite (from 835 to 372 m²/g, see Table 1). A decrease in the surface area can be already observed for the 12 h treatment (zY-12, Table 1). The silica deposition at the entrance of Y zeolite micropores is manifested by a decrease of the medium pore size for 24 h hydrothermal treatment (Fig. 1d).

Table 1. Textural parameters obtained from the N₂ adsorption isotherms at -196 °C for ordered mesoporous silicas and zeolites treated at different ageing times.

	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{micro}(DR, N₂) (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
Si-5	550	0.63	0.19	0.44
Si-12	569	0.61	0.21	0.40
Si-24	485	0.43	0.18	0.25
zY	835	0.36	0.33	0.03
zY-5	828	0.35	0.33	0.02
zY-12	763	0.33	0.30	0.03
zY-24	372	0.23	0.14	0.09

Fig. 2a shows the low-angle XRD patterns of Si-T samples. Si-12 and Si-24 exhibit clear and sharp diffraction peaks centered around 2.7° and 3.08°. These peaks are respectively indexed as the (211) and (220) diffraction planes in MCM-48 cubic 3D Ia3d structure. Moreover, less-resolved peaks can be observed around 5° corresponding to the (321), (400), (420), (332), and (422) and (431) diffraction planes. This is indicative of the occurrence of a long-range ordered cubic structure. No defined peaks can be observed for Si-5 sample. Therefore, 5 h of hydrothermal treatment is not sufficient to form a defined structure; at least 12 h is necessary to produce long-range ordered mesoporous structures (Si-12 and Si-24). Figure 2b presents low-angle XRD diffraction patterns for the series of zeolites hydrothermally treated for different times. No peaks are observed for zY, zY-5 and zY-12 at 2θ < 5°, but for zY-24 a clear peak at

3.4° is observed. This fact can be attributed to the formation of some kind of ordered mesostructure after zeolite dissolution and further recrystallization in such strong alkaline conditions, as we have discussed previously. Fig. 2c displays high-angle XRD patterns of zeolites; it can be observed that zY-5 and zY-12 samples yield have the same pattern as untreated zY (corresponding to faujasite framework type). On the contrary, zY-24 exhibits new peaks associated, once again, to some structural change in the Y zeolite for 24 h hydrothermal treatment.

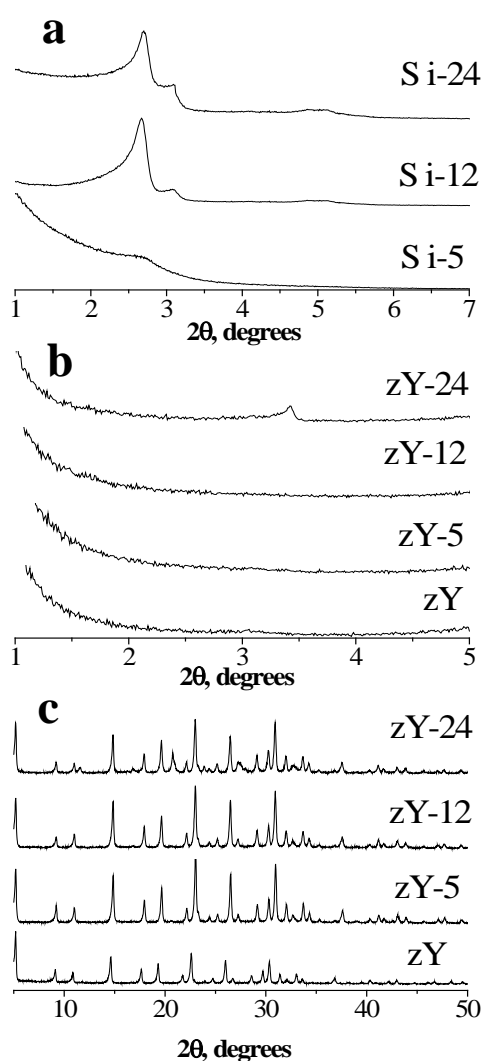


Figure 2. Low-angle XRD patterns for a) Si-T series; b) low-angle and c) high-angle XRD patterns for the zY-T series.

The structural changes detected by XRD are supported by SEM images (Fig. 3) where a high degree of morphological diversity is observed. The untreated Y zeolite (zY, Fig. 3a) consists of polyhedral particles with a size around 0.5-1 μm . zY-12 (Fig. 3b) presents the same morphology as zY, while zY-24 (Fig. 3c) presents polyhedral particles combined with huge and flat particles that seem to form a mesostructure different from zeolite crystals. zY-24 also contains very tiny spherical particles, which can be produced by zeolite dissolution during the 24 h basic/thermal treatment (Fig. 3c). In the case of the Si-T materials (Fig. 3d, e and f), clear morphologic differences can be observed. The particle size increases with increasing duration of treatment. Si-5 (Fig. 3d) consists of small particles forming big agglomerates. Si-12 (Fig. 3e) has rounded and more compacted aggregates of particles of about 0.5 μm . Finally, Si-24 (Fig. 3f) shows well-defined and rounded particles 1-2 μm in size.

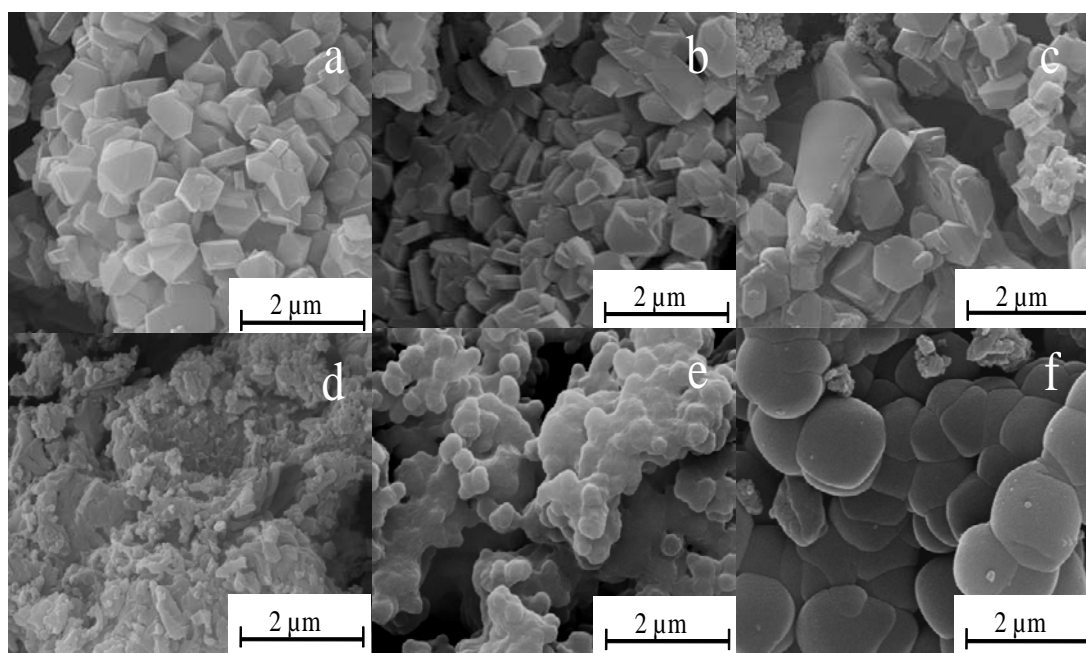


Figure 3. SEM images for a) zY, b) zY-12, c) zY-24, d) Si-5, e) Si-12, and f) Si-24.

Figure 4 displays TEM images of a selection of materials. zY (Fig. 4a) consists of spherical particles with row-shaped microporous channels having a diameter around 1 nm. Si-5 (Fig. 4b) displays a folded film-like structure. Si-12 and Si-24 (Fig. 4c and 4d)

exhibit a sponge-like structure with many randomly oriented pores, which is typical of the MCM-48 structure.

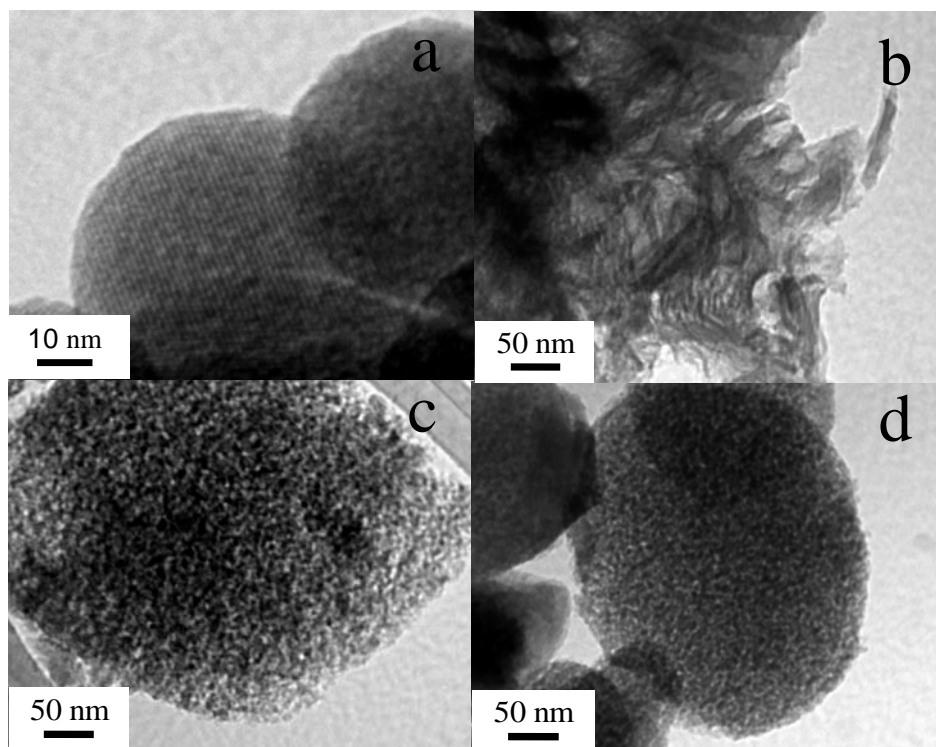


Figure 4. TEM images for a) zY, b) Si-5, c) Si-12, and d) Si-24.

From the above results we can conclude that a 12 hours hydrothermal treatment provides suitable conditions to prepare bimodal composites since it provides an optimal compromise between MCM-48 formation and zY hydrothermal stability.

3.2 Hierarchical micro-mesoporous aluminosilicates.

Figure 5 displays N_2 adsorption isotherms at -196°C for synthesized silicas treated during 5 (Fig. 5a), 12 (Fig. 5b) or 24 h (Fig. 5c) at 100°C with different amounts of pre-added Y zeolite. The isotherms present shapes that are different from those of MCM-48 silica (Fig. 1a) or Y zeolite (Fig. 1b). Both the isotherm shape and the N_2 uptake depend on the amount of added zeolite and on the duration of the hydrothermal treatment. N_2 uptakes at both low and high P/P_0 increase with increasing amount of added zeolite. Besides the expected increase in micropore volume, the presence of the zeolite favors

the formation of an ordered mesostructure. Thus, for the Bi X 5 series, the adsorption isotherm corresponding to the sample with the lowest amount of zeolite (Bi 5 5) has a wide hysteresis loop (indicating a wide PSD). As the proportion of added zeolite increases, the hysteresis loop becomes narrower and a marked condensation step ($P/P_0 = 0.26$) arises similar to that shown by a typical MCM-48 silica (Fig. 1a). For the Bi X 12 series (Fig. 5b), the isotherms display a noticeable condensation step between $P/P_0 = 0.2$ and 0.3 , accompanied by very narrow hysteresis loops. This is indicative of a narrow mesopore size distribution. In general, the N_2 uptake at low relative pressures increases with increasing amount of added zeolite and these values are higher than those observed in the case of Si-12 (Fig. 1a). The effect of the zeolite proportion in the Bi X 24 series (Fig. 5c) follows the same trend. The zeolite proportion has a strong effect on the isotherm shape and N_2 uptake, the main differences are detected at medium and high relative pressures. For small amounts of zeolite ($\leq 8\%$), the isotherms exhibit wide hysteresis loops with a strong slope at $P/P_0 = 0.6$, indicating the occurrence of wide mesopores. For higher amounts of zeolite, the isotherms have narrower hysteresis loops and sharper condensation at $P/P_0 = 0.26$.

A comparison between Figures 5a, 5b and 5c allows one to analyze the effect of hydrothermal treatment duration for a given proportion of zeolite. As we previously commented (Fig. 1, Fig. 2), the MCM-48 structure is formed when the hydrothermal treatment duration is, at least, 12 h. For 5 h there was no correct formation of an ordered mesostructure (Fig. 2a). For 12 h this was formed, but still presented a relatively wide pore size distribution (Fig. 1c) and it was only for 24 h that MCM-48 silica with a narrow PSD and intense XRD peaks was formed (Fig. 2a). In the present case, for 5 h treatment (Fig. 5a) a defined mesostructure can be observed for high Y zeolite proportions, in sharp contrast with Si-5 (Fig. 1a). The Bi X 12 series exhibits isotherms similar to that corresponding to well-formed MCM-48 silica, with a pronounced adsorption step around $P/P_0 = 0.25$ and a narrow hysteresis loop. For a treatment duration of 24 h, MCM-48-like adsorption isotherms (Fig. 1a) are found only for high zeolite proportions. Moreover, a decrease in the volume of adsorbed N_2 can be noticed at low P/P_0 (Fig. 5b), which is due to Y zeolite destruction during the prolonged hydrothermal treatment. Comparing Figures 1 and 5, the observed mesostructure development was not the expected one, since it was at 24 hours that we obtained a

defined and well-formed ordered mesostructure (Fig. 1a). This fact could be explained assuming that Y zeolite acts as primer, favoring MCM-48 crystallization around a zeolitic core. For prolonged hydrothermal treatments (24 h), the mesostructure, that has been formed around the core, partially collapses at the same time as Y zeolite because the former is supported on the latter (Y zeolite is not stable at 24 h treatment).

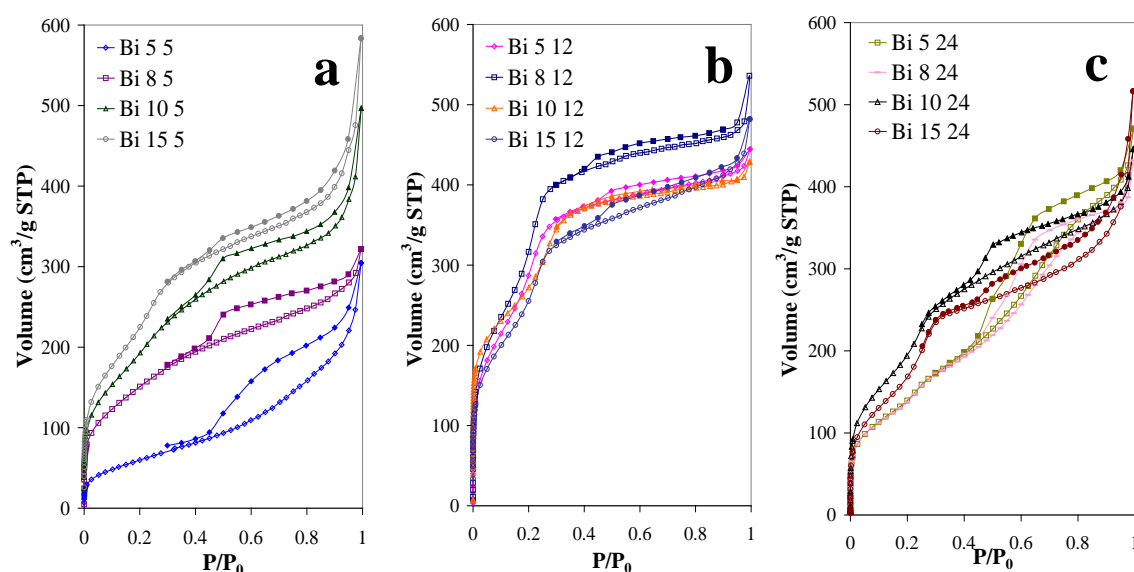


Figure 5. N₂ adsorption isotherms at -196 °C for hierarchical silicas synthesized for a) 5 h b) 12 h or c) 24 h of hydrothermal treatment.

PSDs calculated by the NLDFT method from the N₂ adsorption isotherms for some selected samples are shown on Figure 6. In the Bi 8 T series (Fig. 6a), Bi 8 5 and Bi 8 24 exhibit very broad pore size distributions that cover the interval ranging from 2 to 8 nm. Bi 8 5 also shows a small maximum at 1 nm. Contrary to this, Bi 8 12 presents a bimodal pore size distribution with two sharp and narrow maxima centered at 0.8 nm (coming from Y zeolite) and 2.9 nm (due to MCM-48 formation). The second maximum is more intense than the microporous one. In the Bi 10 T series the PSDs of Bi 10 5 and Bi 10 24 exhibit broad maxima centered at 2.1 and 6.5 nm respectively. In contrast to this, Bi 10 12 displays a bimodal micro-mesopore size distribution with two maxima centered at 0.8 and 3.5 nm. In this case, the micro and mesopore size maxima have the same contribution due to the higher amount of zeolite Y that was used.

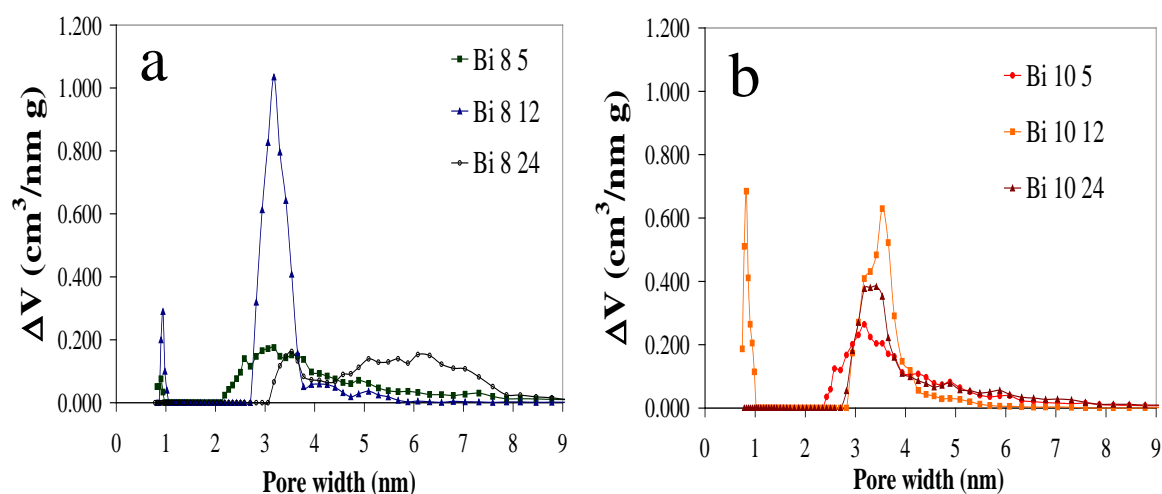


Figure 6. PSDs calculated by the NLDFT method for a) Bi 8 T series and b) Bi 10 T series.

In order to verify that the synthesized materials are constituted by a zeolite core and a mesoporous shell and do not correspond to a mixture of two independent phases, nitrogen adsorption isotherms of Si-T/zY-T physical mixtures were measured and are displayed in Figure 7. For comparative purposes we have plotted these isotherms together with the ones for the corresponding bimodal silica (Bi T 10), pure ordered mesoporous silica (Si-T) and zeolite (zY-T). It is observed that the isotherms of physical mixtures (PM X% Si-T zY-T) exhibit a shape that is completely different from those of the respective bimodal silicas. The bimodal silicas prepared in this work present higher nitrogen uptake at low P/P_0 and higher total pore volume than physical mixtures do. Moreover, the physical mixtures present isotherms with a shape similar to that of the corresponding MCM-48 silica. The bimodal silicas exhibit very different textural characteristics than those of physical mixtures of pure zeolite and MCM-48 silica, so we can conclude that a composite in which mesostructure has been assembled into a zeolitic core has been formed. Likewise, the obtained mesopore volumes are 1.7 times larger for the composite than for the physical mixture (Table 2). The resulting surface area for the physical mixture is $423 \text{ m}^2/\text{g}$ and for Bi 10 24 it is $591 \text{ m}^2/\text{g}$. The mesopore volume is substantially higher for Bi 10 24, being 3.7 times larger than for PM10% Si24 zY24. Therefore, Y zeolite addition to the reaction medium improves not only the micropore volume but also the mesostructure formation.

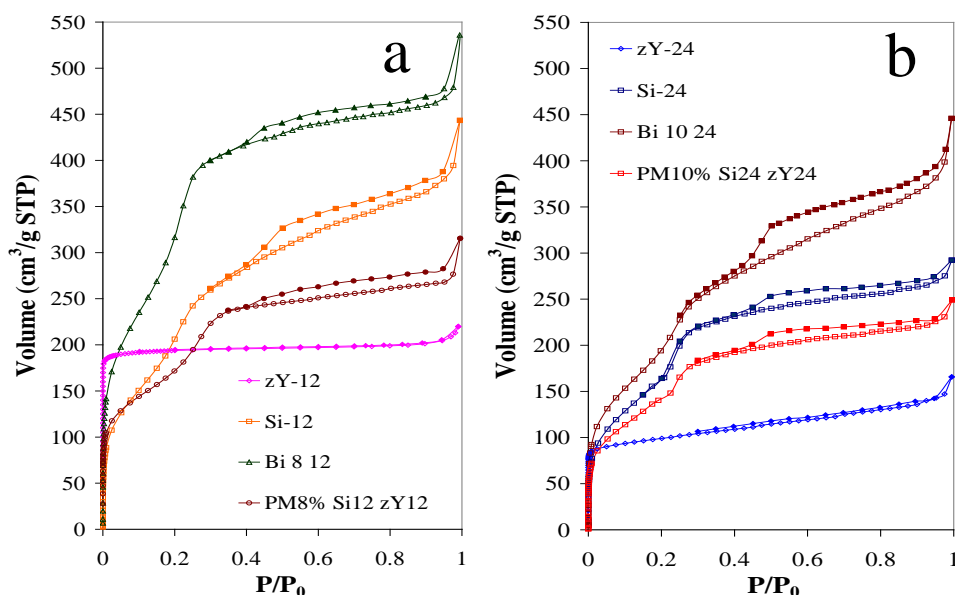


Figure 7. N₂ adsorption isotherms at -196 °C for a) PM8% Si12 zY12 and b) PM10% Si24 zY24 physical mixtures and their analogous bimodal silica (Bi X T), hydrothermally treated zeolite Y (zY-T) and mesoporous silica (Si-T)

Textural parameters deduced from N₂ adsorption isotherms at -196 °C for the different composite adsorbents at -196 °C are compiled in Table 2. For better understanding, the evolution of two pore textural parameters as a function of the percentage of added Y zeolite has been plotted in Figure 8. For short hydrothermal treatments (Bi X 5), low micropore volumes and consequently low surface areas are obtained (691 m²/g, Table 2). Nevertheless, it is clearly observed that the micropore volume increases gradually with increasing zeolite proportion from 0.06 to 0.24 cm³/g (Table 2, Fig. 8a). Likewise, the mesopore volume also increases with increasing zeolite proportion up to 0.50 cm³/g (Table 2, Fig. 8b). Regardless of zeolite proportion, the maximum micropore volumes and surface areas are obtained for the Bi X 12 series (Fig. 8a, Table 2). Indeed, surface areas up to 947 m²/g are achieved, substantially higher than the one obtained for Si-12 (569 m²/g, Table 1). Both mesopore (0.35-0.40 cm³/g) and micropore (0.27-0.31 cm³/g) volumes remain almost unchanged as the zeolite proportion varies (Table 2, Fig. 8a and 8b). Although zeolite presence produces a great increase of microporosity in Bi X 12 series, regarding Si-12 sample, there are not such noticeable differences between different proportions of added zeolite. Finally, longer hydrothermal treatments (Bi X 24 series) cause a substantial decrease the micropore volume of the composites. The

micropore volume slightly increases for high zeolite proportions from 0.15 to 0.21 cm^3/g . Surface areas are not far from the surface area of Si-24 (485 m^2/g), and vary between 441 and 591 m^2/g (Table 2). The mesopore volume falls down from 0.51 to 0.41 cm^3/g (Bi 10 5 and Bi 10 24 respectively) as the zeolite proportion increases, to slightly increase for further zeolite additions (0.44 cm^3/g for Bi 15 24) (Table 2, Fig. 8b).

Tabla 2. Parámetros texturales de los composites bimodales y de las mezclas físicas zeolita-MCM-48.

	S_{BET}	V_{T}	$V_{\text{micro}}(\text{DR}, \text{N}_2)$	V_{meso}
	(m^2/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)
Bi 5 5	182	0.39	0.06	0.32
Bi 8 5	466	0.45	0.15	0.30
Bi 10 5	579	0.64	0.19	0.45
Bi 15 5	691	0.74	0.24	0.50
Bi 5 12	840	0.66	0.29	0.37
Bi 8 12	886	0.69	0.30	0.39
Bi 10 12	903	0.66	0.31	0.35
Bi 15 12	947	0.67	0.27	0.40
Bi 5 24	446	0.66	0.15	0.51
Bi 8 24	441	0.60	0.15	0.45
Bi 10 24	591	0.62	0.21	0.41
Bi 15 24	521	0.65	0.21	0.44
PM8%Si12 zY12	622	0.43	0.20	0.23
PM10%Si24 zY24	430	0.36	0.15	0.21

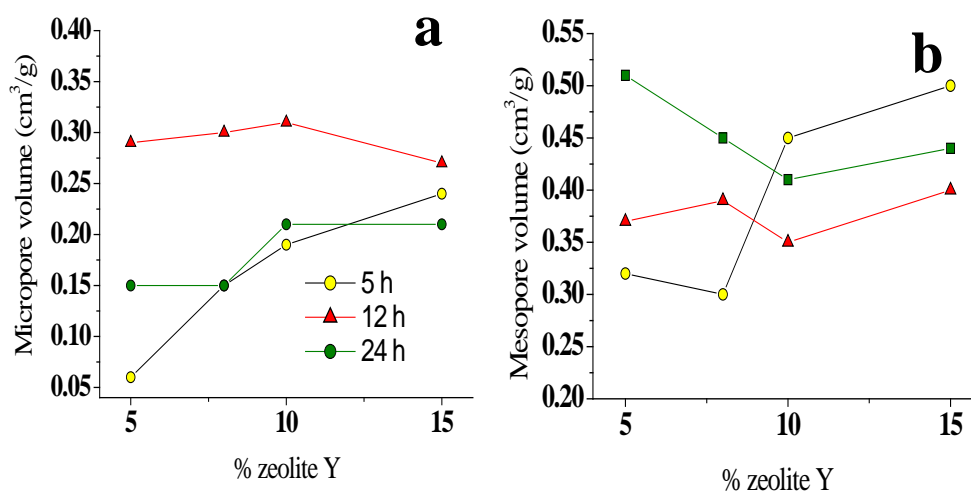


Figure 8. Evolution of a) micropore and b) mesopore volume with percentage of added zeolite.

Figure 9 shows XRD patterns for the obtained mesostructures. The Bi X 5 series does not exhibit well-resolved and characteristic cubic phase peaks. A broad and ill-defined peak arises with increasing zeolite proportion up to 10% (Bi 10 5 and Bi 15 5 samples). This peak is centered around $2\theta = 2.7^\circ$ and corresponds to the 211 diffraction plane. So the formation of an ordered structure occurs to a certain extent but with no long-range order. In agreement with previously-commented results (Fig. 8) the degree of mesoporous order increases with increasing Y zeolite proportions for short hydrothermal treatments. The Bi X 12 series produces well-defined XRD patterns corresponding to a well-formed MCM-48 silica phase with a sharp and well-defined peak centered at $2\theta = 2.7$ and a shoulder $2\theta = 3.1$ (220) typical of cubic phase (Fig. 2a). In the Bi X 24 series, for high zeolite proportions (Bi 10 24 and Bi 15 24) typical and well-defined MCM-48 silica peaks are observed. A large amount of zeolite was added in these samples, so we believe that a fraction of these zeolite particles could resist to such long treatment and can still act as a core.

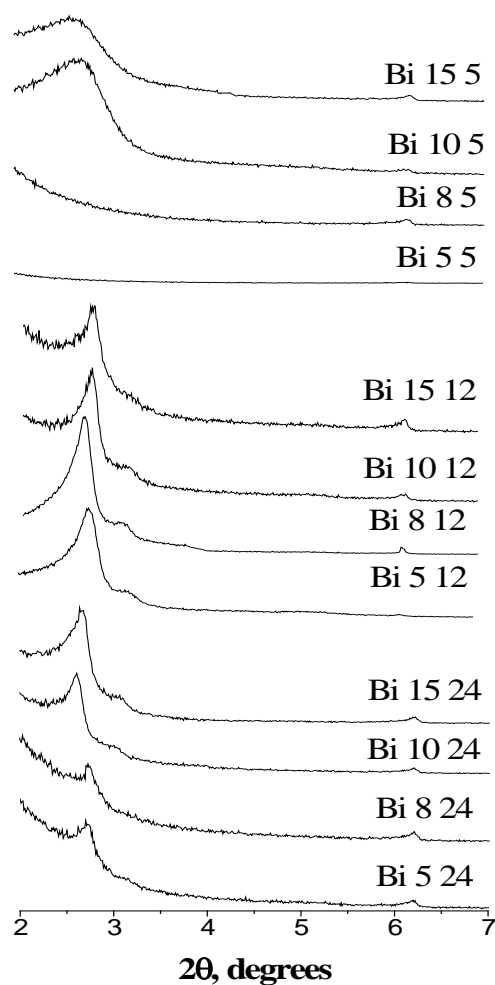


Figure 9. XRD patterns for a) Bi X 5, b) Bi X 12 and c) Bi X 24 series.

Figure 10 displays the TEM images of some selected bimodal composites. All of them show the occurrence of Y zeolite particles embedded into a mesostructure. For Bi 10 12 (Fig. 10a) and Bi 8 12 (Fig. 10b), a clear core-shell structure can be observed (zeolite-core microporous channels covered by highly mesoporous silica). In the case of Bi 10 5, (Fig. 10c) it exhibit clear hexagonal particles about 200 nm in size, that can be intuited through a mesoporous silica thin film. Finally, the images of Bi 10 24 (Fig. 10d) present integrated core-shell micro-mesostructures. Y zeolite channels can be appreciated therein, but they are blurred due, probably, to zeolite destruction.

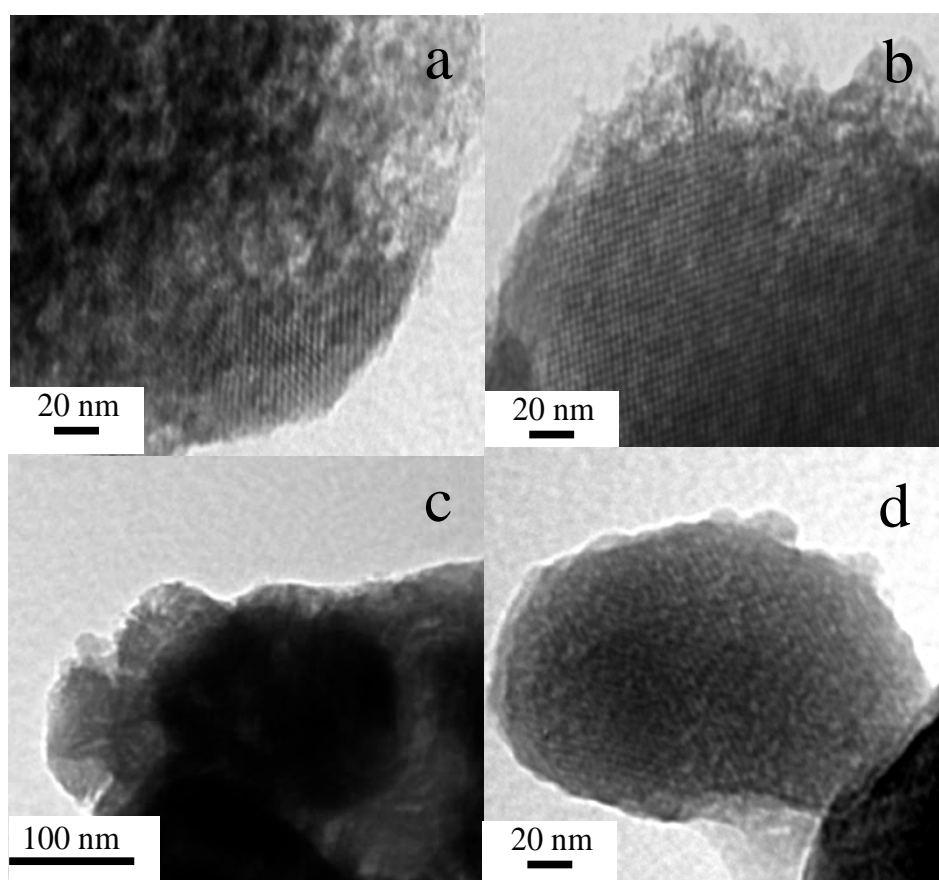


Figure 10. TEM images of a selection of bimodal aluminosilicate composites: a) Bi 10 12, b) Bi 8 12, c) Bi 10 5, d) Bi 10 24.

Figure 11 attempts to explain the porosity development behaviour by illustrating the processes through which mesoporosity is formed in the studied materials. It is well known that hydrothermal treatment increases the mobility of surfactant molecules shifting up the pore size towards mesopores. At the same time, it produces highly-ordered mesopore structures due to silica restructuring [24, 25]. On the other hand, in this work it has been proposed that Y zeolite acts as a primer, favoring fast mesoporosity formation in a short time. Negatively-charged zeolite particles interact with the positively charged CTAB molecules gathering around Y zeolite particles to form a core. Further hydrolysis of TEOS will produce a mesoporous cover around this core (Fig. 11a). For short hydrothermal treatments (Bi X 5), the zeolite structuration effect has a marked influence on mesopore formation because hydrothermal

restructuration has not occurred yet. Thus, the more zeolite we add, the more mesoporosity is present in the materials (Fig. 8b). Total micropore volumes are not very high because MCM-48 silica is not correctly formed yet and the composites do not have the micropore contribution of the ordered mesopore silica that is being formed. For long hydrothermal treatments, the contribution of the hydrothermal restructuration is stronger than that of the zeolite acting as primer; moreover, the zeolite is destroyed (Fig. 11b) causing a partial destruction of the former mesopores (because the core that supports the MCM-48 is not hydrothermally stable). Nevertheless, for high Y zeolite proportions, the structuring effect of the zeolite is still observed (Fig. 5c and 9c). Finally, for 12 h hydrothermal treatment the restructuration effect is predominant since the mesopore volume is insensitive to Y zeolite proportion. The same effect is observed for the micropore volume: it remains almost invariable with increasing zeolite proportion due to MCM-48 silica formation and to the hydrothermal stability of Y zeolite in these conditions.

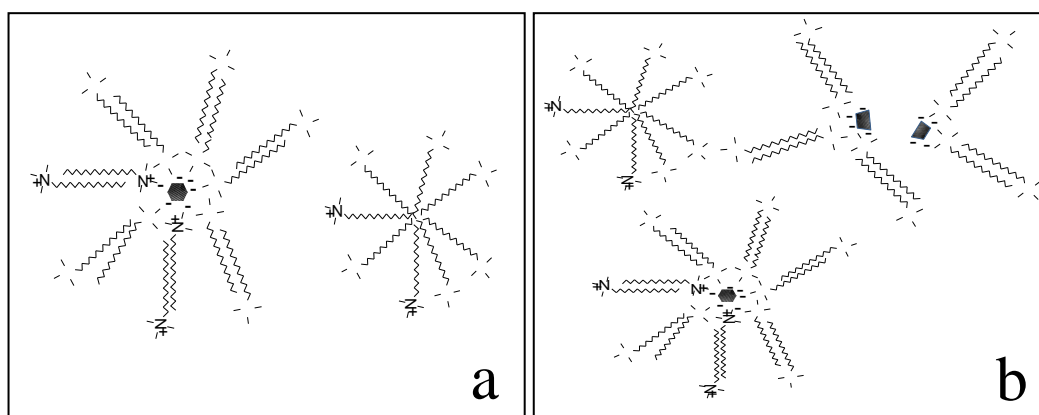


Figure 11. Proposed scheme of CTAB-Y zeolite interaction for a) short and b) long hydrothermal treatment duration.

Conclusions

Hierarchical aluminosilicate composites obtained by MCM-48 growth over Y zeolite particles have been prepared. The influence of Y zeolite/ MCM-48 proportion and hydrothermal treatment duration on textural and structural characteristics of the resulting materials has been studied. An unexpected effect has been observed in the

present work: Y zeolite favors mesopore formation during MCM-48 synthesis. Thus, for a short hydrothermal treatment (5 h) not only the micropore volume is substantially increased by the addition of small amounts of Y zeolite to the medium, but the mesopore volume increases too. Then, a higher degree of crystalline order is achieved with the mildest hydrothermal treatments. For medium hydrothermal treatments (12 h), bimodal PSDs, neat and intense XRD patterns and clear core-shell structure in TEM images were observed. Further extension of the hydrothermal treatment (24 h) causes destruction of the Y zeolite core. Consequently, the micropore volume decreases and the mesopore structure, which is supported by the zeolite core, collapses as well. Despite this, high quality bimodal composites can be obtained for high zeolite proportions but in this case, the process is limited by the hydrothermal stability of the Y zeolite. In summary, show that hierarchical micro-mesoporous materials with different textural parameters and tunable structures can be obtained by suitable choice of the synthesis conditions.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support (project MAT2009-11375). M. Enterría thanks the Spanish Ministry of Education for an FPU predoctoral research grant.

References

- [1] Christensen CH, Johannsen K, Schmidt I, Christensen CH. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials. *J Am Chem Soc* 2003;125(44):13370-1.
- [2] Wakihara T, Sato K, Inagaki S, Tatami J, Komeya K, Meguro T, et al. Fabrication of Fine Zeolite with Improved Catalytic Properties by Bead Milling and Alkali Treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2010;2(10):2715-8.
- [3] Miao Y-E, Wang R, Chen D, Liu Z, Liu T. Electrospun Self-Standing Membrane of Hierarchical SiO₂@ γ -AlOOH (Boehmite) Core/Sheath Fibers for Water Remediation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2012;4(10):5353-9.
- [4] Vasiliev P, Akhtar F, Grins J, Mouzon J, Andersson C, Hedlund J, et al. Strong Hierarchically Porous Monoliths by Pulsed Current Processing of Zeolite Powder Assemblies. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2010;2(3):732-7.
- [5] Kloetstra KR, vanBekum H, Jansen JC. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization. *Chem Commun* 1997;(23):2281-2.
- [6] Wang S, Dou T, Li Y, Zhang Y, Li X, Yan Z. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite. *J Solid State Chem* 2004;177(12):4800-5.
- [7] Guo WP, Xiong CR, Huang LM, Li QZ. Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures. *J Mater Chem* 2001;11(7):1886-90.

- [8] Liu Y, Pinnavaia TJ. Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability. *J Mater Chem* 2002;12(11):3179-90.
- [9] Schmidt I, Boisen A, Gustavsson E, Ståhl K, Pehrson S, Dahl S, et al. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. *Chem Mater* 2001;13(12):4416-8.
- [10] Jacobsen CJH, Madsen C, Houzvicka J, Schmidt I, Carlsson A. Mesoporous zeolite single crystals. *J Am Chem Soc* 2000;122(29):7116-7.
- [11] Groen JC, Peffer LAA, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp* 2004;241(1-3):53-8.
- [12] Groen JC, Abelló S, Villaescusa LA, Pérez-Ramírez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous Mesoporous Mat* 2008;114(1-3):93-102.
- [13] Karlsson A, Stocker M, Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach. *Microporous Mesoporous Mat* 1999;27(2-3):181-92.
- [14] Beck JS, Vartuli JC, Kennedy GJ, Kresge CT, Roth WJ, Schramm SE. Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. *Chem Mater* 1994;6(10):1816-21.
- [15] Kloetstra KR, Zandbergen HW, Jansen JC, van Bekkum H. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. *Microporous Mat* 1996;6(5-6):287-93.
- [16] Zhang Y, Liu Y, Li Y. Synthesis and characteristics of Y-zeolite/MCM-48 biporous molecular sieve. *Appl Catal A-Gen* 2008;345(1):73-9.
- [17] Yu JS, Yoon SB, Lee YJ, Yoon KB. Fabrication of bimodal porous silicate with silicalite-1 core/mesoporous shell structures and synthesis of nonspherical carbon and silica nanocages with hollow core/mesoporous shell structures. *J Phys Chem B* 2005;109(15):7040-5.
- [18] Xu J, Luan ZH, He HY, Zhou WZ, Kevan L. A reliable synthesis of cubic mesoporous MCM-48 molecular sieve. *Chem Mater* 1998;10(11):3690-8.
- [19] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KWS. Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. New York. Academic Press 1999.
- [20] Ryoo R, Joo SH, Kruk M, Jaroniec M. Ordered mesoporous carbons. *Adv Mater* 2001;13(9):677-81.
- [21] Ogura M, Shinomiya SY, Tateno J, Nara Y, Nomura M, Kikuchi E, et al. Alkali-treatment technique - New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Appl Catal A-Gen* 2001;219(1-2):33-43.
- [22] Perez-Ramirez J, Verboekend D, Bonilla A, Abello S. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators. *Adv Funct Mater* 2009;19(24):3972-9.
- [23] Xu H, Guan J, Wu S, Kan Q. Synthesis of Beta/MCM-41 composite molecular sieve with high hydrothermal stability in static and stirred condition. *J Colloid Interface Sci* 2009;329(2):346-50.
- [24] Chen LY, Horiuchi T, Mori T, Maeda K. Postsynthesis hydrothermal restructuring of M41S mesoporous molecular sieves in water. *J Phys Chem B* 1999;103(8):1216-22.
- [25] Kim TW, Kleitz F, Paul B, Ryoo R. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. *J Am Chem Soc* 2005;127(20):7601-10.

**Hierarchical micro-mesoporous carbons by
direct replication of bimodal aluminosilicate
templates**

Enviado a publicación

Año 2013

Hierarchical micro-mesoporous carbons by direct replication of bimodal aluminosilicate templates

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón*

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080, Oviedo (Spain)

Abstract

The objective of this work was to produce carbons with controllable bimodal porosity in the micro-mesopore range. Hierarchical micro-mesoporous carbons were prepared by direct replication, using bimodal Y zeolite core/MCM-48 silica shell aluminosilicates as templates. Different variables of the chemical vapor deposition (CVD) process were studied in order to achieve a suitable infiltration of both mesopores and micropores of the templates. Thus, one-step infiltration with acetylene and also two-step infiltration with acetylene and propylene were performed to further investigate the effect of the precursor and CVD steps duration. One-step acetylene CVD gave the best results since the obtained carbons exhibited specific surfaces areas of 1000-1323 m²/g, and their XRD and TEM analysis revealed that they faithfully replicated the hierarchical core-shell structure of the parent template. When propylene was used as carbon source a better replication of the mesoporous shell was achieved, but as a counterpoint, the replication of the microporous core failed.

1. Introduction

An intense research on the preparation of materials with controlled pore systems at different length scales is currently taking place. Hierarchical materials represent a great breakthrough in materials science since they should favor the fast transport of molecules while keeping a good storage capacity. Accurate control of the pore size plays a crucial role in carbon material properties and performance [1, 2]. In order to obtain hierarchical micro-mesoporous carbons, the prevailing approach is post-synthesis activation of unimodal mesoporous nanocasted carbons. Thus, activation with CO_2 or KOH generates microporosity in a quite controlled way in ordered mesoporous carbons [3-10]; meanwhile, the ordered structure is preserved in some extent. Another strategy for the preparation of hierarchical micro-mesoporous carbons is to assemble a block copolymer with a carbohydrate and TEOS in a soft-templating approach. In this method, the microporosity is produced after silica removal because the TEOS and the carbohydrates interact through hydrogen bonds and the silica is formed inside the carbon material [7, 11-13]. These two approaches allow controlling the carbon mesoporosity, while the resulting microporosity is, to a large extent, uncontrolled and random. A method that could achieve a simultaneous control of both, micro and mesoporosity, is the replication of a suitable bimodal template. Thus, the obtained porous system would be completely controllable (pore size, shape, structure...) different scale lengths.

Several works on the replication of hierarchical silica templates can be found in the literature. Thus, bimodal carbons with two different pore sizes in the meso-macropore range (intraparticle ordered mesopores (ca. 3-4nm) and a complementary larger porosity arising from interparticle voids (ca. 30nm-8 μm)), were prepared [14-18]. Also, various bimodal carbons were prepared by combining nanocasting and molecular imprinting techniques. Thus, the simultaneous use of SBA-15 and colloidal silica as templates led to carbons with two pore systems in the mesopore range (one in the range of 1.5-3.5 nm and the other one in the range of 3.5-13 nm) [19, 20]. Finally, hollow core/mesoporous shell silica structures were prepared and successfully used as templates for obtaining core/shell type carbon replicas. Both the diameter of the hollow core and the thickness of the mesoporous shell could be controlled in order to obtain different meso-

macroporous carbons [21, 22]. The common feature of all of these reports is that the control of the porosity is performed in the meso-macropore scales, but not in the micropore range. There are few works dealing with the replication of micro/mesoporous templates to obtain hierarchical carbons with a controlled micro and mesostructure. Yu et al. [22] prepared silicalite-1 core/mesoporous shell silica and tried to replicate them by liquid impregnation using phenol as carbon source. Despite they found a method to prepare nanocages with different core-shapes, they failed in the replication of the zeolite microstructure, which was their initial aim. Sakthivel et al. [23] synthesized MCM-48 silicas containing zeolite secondary building units in their walls. Further attempts to replicate these templates by liquid impregnation with sucrose were unsuccessful [24]. The aforementioned works tried to replicate the zeolite structure by liquid impregnation using as a carbon source phenol [14], sucrose [16, 24] or phenolic resins [22]. The molecular size of these carbon precursors is, especially considering their solvation sphere, too large to facilitate the penetration of molecules into the narrow zeolite channels. As a consequence, replication takes place mainly through mesopores and not through micropores. Chemical vapor deposition (CVD) could be a suitable method to replicate simultaneously the micro and mesoporosity of hierarchical templates. Not only the CVD method allows one to deposit large amounts of carbon, but it involves carbon precursors such as acetylene or propylene whose molecular sizes are small in comparison to the zeolite pores [25].

To the best of our knowledge, we report here the first preparation method to obtain hierarchical carbons with highly-controllable porosity in the micro-mesopore range. Thus, we have prepared ordered micro-mesoporous carbons by simple CVD using acetylene or a combination of acetylene and propylene as carbon source, and a core/shell type aluminosilicate as template [26]. Additionally, the direct replication of the hierarchical templates enables the obtaining of micro-mesoporous carbons in one step, eliminating the activation post-treatments that are necessary for preparing micro-mesoporous carbons from ordered mesoporous carbons. In the present work, the CVD variables and the characteristics of the template were varied and their effects on the porous and structural characteristics of the carbon materials were studied.

2. Experimental

2.1 *Synthesis of hierarchical carbons.*

In the present work we have used Y zeolite core/MCM-48 silica shell aluminosilicates as templates. The synthesis of these aluminosilicates has been reported elsewhere [26]. These templates were denoted as Bi X T, where X is the amount of Y zeolite in the aluminosilicate and T is the time in hours of the hydrothermal treatment at which composites were subjected. For this study we have selected the following templates: Bi 5 12, Bi 8 12, Bi 10 12 and Bi 20 24. Additionally and with comparative proposes, we have also used as templates an MCM-48 silica (that was synthetized using a hydrothermal treatment of 12 hours [27]) and the same commercial Y zeolite (Molecular Sieve Type Y, ammonium, powder, Alfa Aesar) that was used for preparing the bimodal aluminosilicates.

The carbon materials were synthesized by CVD of acetylene and propylene as carbon sources. The selected temperature for acetylene deposition was 600 °C. Such low temperature was fixed in order to deposit enough carbon inside microporous channels whilst the deposition of amorphous carbon in the external surface of the particles is minimized [25]. In the case of propylene, the selected deposition temperature was 750 °C.

2 grams of template was placed in a vertical quartz reactor and subjected to one (acetylene) or two (acetylene/propylene) infiltration steps. The temperature was increased up to 600 °C in argon atmosphere (flow of 450 cm³ min⁻¹), and then a mixture of acetylene/argon (5.2% v/v acetylene) was passed through the reactor and maintained during different times. In some cases, a second infiltration step was performed by increasing the temperature up to 750 °C and switching the gas flow to a propylene/argon mixture (5.6 % v/v) for different times. Finally, the samples were carbonized at 900 °C during 2 h under argon (flow of 450 cm³ min⁻¹). The resulting composites were treated with HF (48%, Meck) during 7 h to remove the aluminosilica template, filtered and repeatedly washed with water. Finally, the resulting carbon was dried at 80 °C for 8 h.

Carbons contained less than 1 wt.% of residue measured thermogravimetrically in air at 950 °C.

The aluminosilicate template, the carbon precursor nature and the duration of the CVD steps (which determines the amount of carbon deposited) were varied in order to study the effect of these variables on the porosity and structure of the resulting carbons. The carbon materials were denoted as C X T, where X and T have the same meanings as in template notation (Bi X T), followed by A (time of CVD in hours) P (time of CVD in hours), where A stands for acetylene and P for propylene. For example, C 10 12 A4 P4 is the carbon prepared by infiltration of Bi 10 12 aluminosilicate with acetylene during 4 h and propylene during 4 h.

2.2. Characterization methods.

Nitrogen (99.999 % pure) adsorption–desorption isotherms at -196 °C in the 10^{-6} - 0.99 relative pressure range were measured in an Autosorb-1 (Quantachrome) volumetric adsorption analyzer. Prior to the measurements, all the samples were degassed overnight at 250 °C under vacuum. Porous texture parameters obtained from the N₂ isotherms were: the BET surface area, S_{BET} , calculated according to the BET equation [28]; the micropore volume, $V_{\mu p}$, calculated according to the Dubinin-Radushkevich (DR) equation [28]; the total pore volume, V_T , calculated from the nitrogen uptake at a relative pressure of 0.95, assuming it to be in the liquid state; and the mesopore volume, V_{mesop} , calculated as the difference between V_T and $V_{\mu p}$. The Quenching Solid Density Functional Theory (QSDFT) method [29] was used to obtain the pore size distributions (PSD) of the carbon materials.

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a Siemens D5000 diffractometer using Cu K α radiation. The low-angle XRD patterns were collected on the scanning range $2\theta = 1-7^\circ$, with a step width of 0.01° and a time per step of 3 s. The high-angle XRD patterns were collected on the scanning range $2\theta = 2-30^\circ$, with a step width of 0.015° and a time per step of 1 s. Scanning electron microscopy (SEM) images were taken in a DSM-942 microscope (Carl Zeiss). Transmission electron microscopy (TEM) images were taken in a JEOL 2000 EX-II instrument operated at 160 kV.

3. Results and discussion

3.1 Materials used as templates

As indicated above, the synthesis and characterization of the aluminosilicates used in this work as templates has been discussed in detail in a previous work from our group [26]. Here, we only show the N₂ adsorption-desorption isotherms (Fig.1) from the materials selected for this study. The MCM-48 silica (sample MCM, Fig. 1a) yields type IV isotherms (according to the IUPAC classification), with a sharp inflection at a relative pressure between 0.2 and 0.3 corresponding to capillary condensation in mesopores of uniform size. This sample has a narrow PSD centered at 3.5 nm [26]. Commercial Y zeolite (zY sample, Fig. 1a) yields a type I isotherm, typical of microporous materials, with a narrow PSD centered at 1 nm [26].

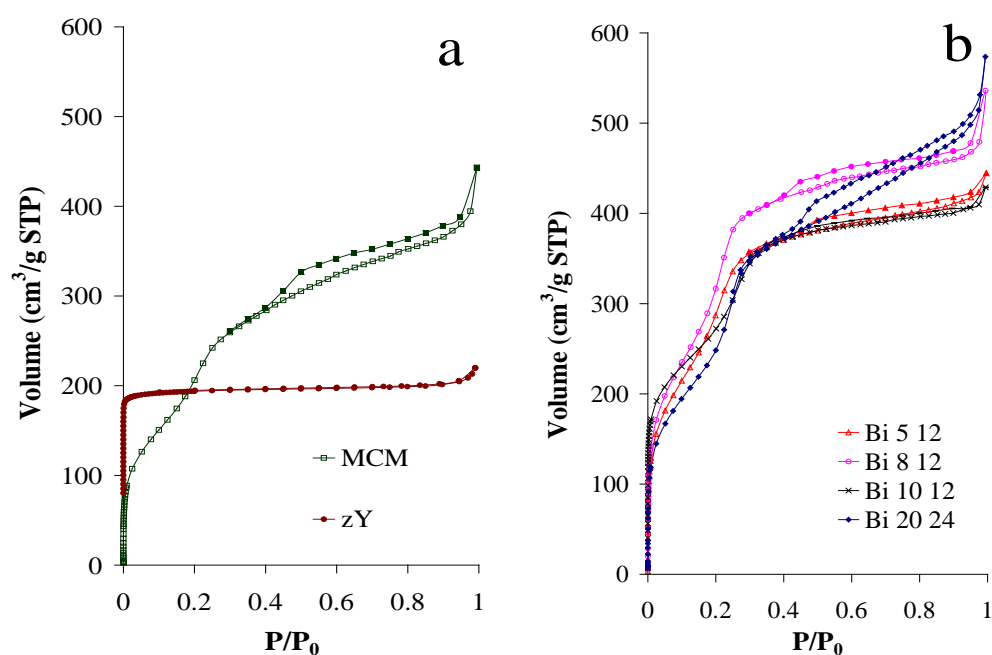


Figure 1. N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C for the samples used as templates: a) MCM-48 and Y zeolite; b) aluminosilicates.

Figure 1b shows the isotherms for the aluminosilicates prepared with different amounts of Y zeolite and different hydrothermal treatments; 12 h (Bi X 12 series) and 24 h (Bi 20 24 sample). All samples present a sharp condensation step at $P/P_0 = 0.25$ indicating a narrow PSD with a contribution. Additionally, they present a hysteresis loop at $P/P_0 = 0.4-1$ due to the contribution of wider mesopores. The N_2 uptake at low P/P_0 increases with increasing Y zeolite proportion in the aluminosilicate ($MCM < Bi\ 5\ 12 < Bi\ 8\ 12 < Bi\ 10\ 12$). In the case of sample Bi 20 24, the N_2 uptake at low P/P_0 is lower than for the other materials due to the partial degradation underwent by Y zeolite during the hydrothermal treatment for 24 hours [26]. The structural characterization of the aluminosilicates revealed that they are constituted by a Y zeolite core covered by an MCM-48 silica shell [26].

3.2 Effect of the CVD carbon precursor.

In order to determine the effect of the carbon precursor on the infiltration of the micro- and mesoporosity, a preliminary study, using the MCM-48 silica and the Y zeolite as templates, was carried out. The duration of the acetylene and propylene CVD steps was varied. The carbon materials derived from the infiltration of MCM-48 silica (Fig. 2a) exhibit type IV isotherms with a hysteresis loop at medium and high P/P_0 and high N_2 uptakes at low P/P_0 . The carbon prepared using acetylene and propylene (C MCM A4P4) shows a higher N_2 adsorption than the one infiltrated only with acetylene (C MCM A6). Both samples exhibit broad pore size distributions between 1 and 4 nm (Fig. 2b), with two broad maxima centred at 1.4 and 2.8 nm. It is known that CMK-1 type carbon has a bimodal micro-mesoporous PSD [29] with a pore size close to obtained here. This could be due to the displacement of the two chiral bars that form the carbon after the template removal. As will be shown later, CMK-1 carbons prepared here exhibit a change in the spacial group due to this displacement.

The opposite behavior is exhibited by carbons derived from the infiltration of Y zeolite (Fig. 2a). Thus, sample C zY A6 prepared by simple CVD with acetylene has a higher N_2 uptake than sample C zY A4P4 prepared by combining acetylene and propylene. Furthermore, a clear hysteresis loop which indicates the presence of mesopores arises in the isotherm of sample C zY A4P4. Carbons derived from the infiltration of Y zeolite show a maximum at 0.9 nm in the PSD (Fig. 2b), which results from zeolite wall

removal [30]. The PSDs of these samples show the presence of larger micropores, and in the case of sample C zY A4P4 an additional peak at 3.4 nm is observed (Fig. 2b), confirming the appearance of mesopores that probably results from an incomplete filling of the Y zeolite microporous channels. Based on these results, it appears that acetylene leads to a correct and homogeneous infiltration of the micropores whereas propylene is a suitable source for the infiltration of the mesopores.

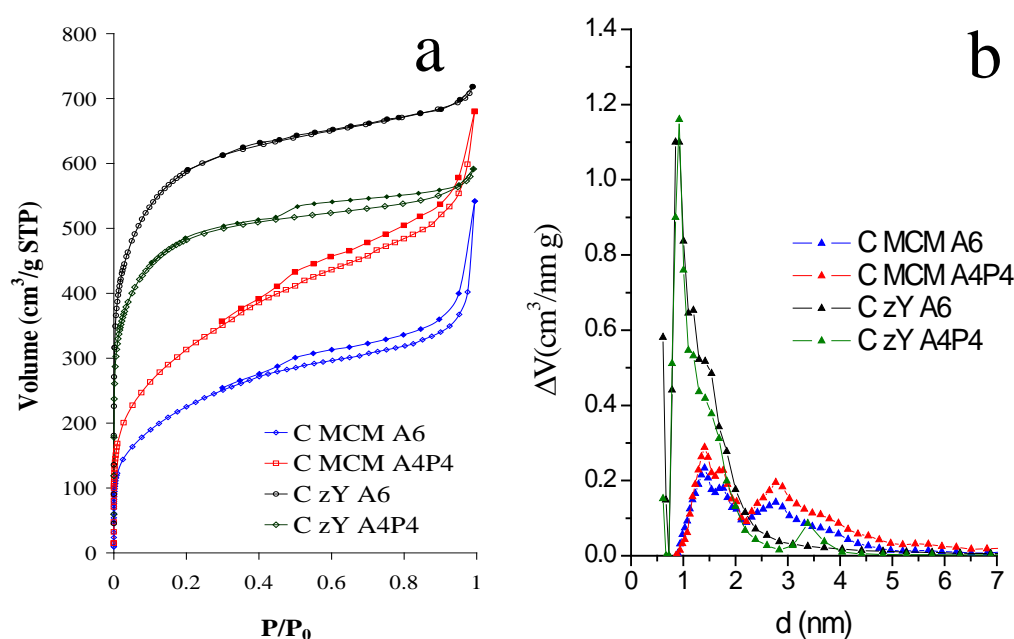


Figure 2. a) N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C for carbons derived from the infiltration of MCM-48 and Y zeolite and b) the corresponding pore size distributions calculated by using the QSDFT method.

The textural parameters obtained from N₂ isotherms of the carbon replicas are reported in Table 1. All the textural parameters of the MCM-48 carbon replicas increase when a second CVD step with propylene is carried out. This confirms that a better replication of the mesopores is obtained using propylene as carbon source instead of only acetylene. The opposite behavior is founded for Y zeolite infiltration since the micropore volume drastically decreases when propylene is used after acetylene.

Table 1. Textural parameters obtained from the N₂ adsorption isotherms at -196 °C for MCM-48 and Y zeolite carbon replicas.

	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	$V_{\mu p}$ (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
C MCM A6	824	0.62	0.26	0.36
C MCM A4P4	1146	0.93	0.34	0.59
C zY A6	2083	1.09	0.8	0.29
C zY A4P4	1704	0.89	0.68	0.21

The XRD patterns of the above-mentioned materials are presented in Figure 3. MCM-48 shows two clear diffraction peaks at 2.7° and 3° that can be indexed as (211) and (220) diffraction planes of Ia3d cubic structure (Fig. 3a). MCM-48 carbon replicas (C MCM A6 and C MCM A4P4) exhibit an additional peak that is not presented for the host template. This peak at 1.5° corresponds to the (110) diffraction plane. The appearance of this extra-peak indicates a structural transformation since the (110) reflection is symmetrically forbidden for *Ia3d* symmetry. The enantiomerically paired channels of MCM-48 silica are not connected [31] and after template removal, the two chiral carbon bars change their spatial arrangement to a new ordered cubic structure that allows this new reflection. Thus, C MCM A6 carbon exhibits two peaks at 1.5° and 2.8° indexed as (110) and (220) diffraction planes of *I4₁/a* cubic structure [32, 33]. C MCM A4P4 carbon reproduces both peaks but the one at 1.5° is much broader than in the case of C MCM A6. The widening of the first mentioned diffraction peak is probably caused by a better infiltration of this carbon that complicates the displacement of the two chiral bars. Besides, these carbons show a broad peak centered around 26° (Fig. 3b), corresponding to poorly ordered graphitic carbon.

Neither C zY A6 carbon nor C zY A4P4 carbon show any low-angle reflections (Fig. 3b). As regards the XRD patterns at high-angle, C zY A6 exhibits clear diffraction peak centered at 6.4°, similar to the one present in Y zeolite pattern at 7.04° (Fig. 2b) and

which is characteristic of ZTC carbon [34]. C zY A4P4 does not present any peak different from the one centered at 26° , indicating that the zeolite structure was not correctly replicated.

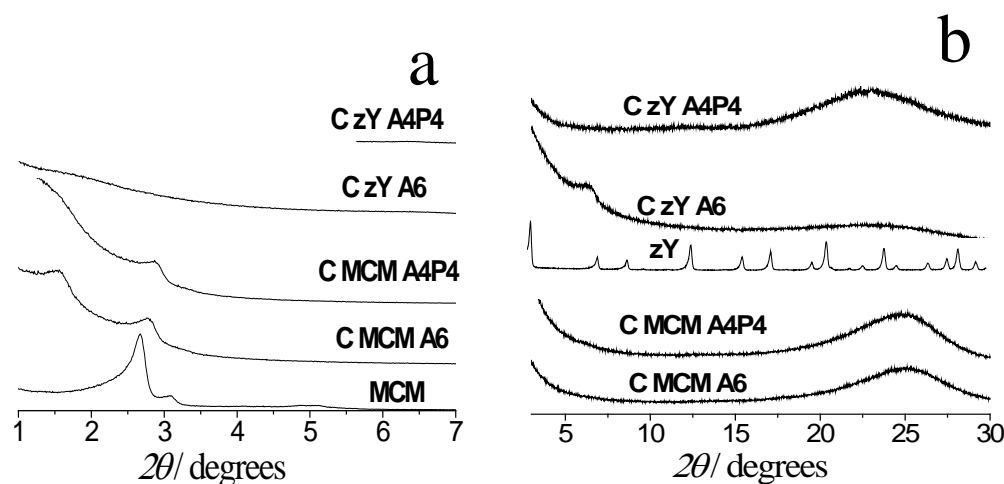


Figure 3. a) Low-angle and b) high-angle XRD diffraction patterns for MCM-48, Y zeolite and their respective carbon replicas.

Figure 4 presents both SEM (Fig. 4a, 4c, 4e, 4g) and TEM images (Fig. 4b, 4d, 4f, 4h) for Y zeolite and MCM-48 carbon replicas prepared at different acetylene/propylene ratios. C zY A6 carbon presents polyhedral particles with a size about $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$ (Fig. 4a) with clear microporous channels of about $1\ \text{nm}$ (Fig. 4b). Contrary to this, C zY A4P4 carbon is made from more rounded particles (Fig. 4c) which do not show a smooth surface as occurred for C zY A6 (Fig. 4a). This rough surface indicates some carbon deposition on the surface of the particles [35]. The corresponding TEM image (Fig. 4d) reveals that this carbon is constituted by a mixture of porous particles and hollow core particles with a wall of about $10\ \text{nm}$. Then, it seems clear that the Y zeolite microstructure has not been suitably replicated. In the case of MCM-48, both acetylene (C MCM A6) and acetylene/propylene (C MCM A4P4) CVD resulted in carbons with similar morphology (Fig. 4e. and 4g) and with randomly distributed pores (Fig. 4f and 4h).

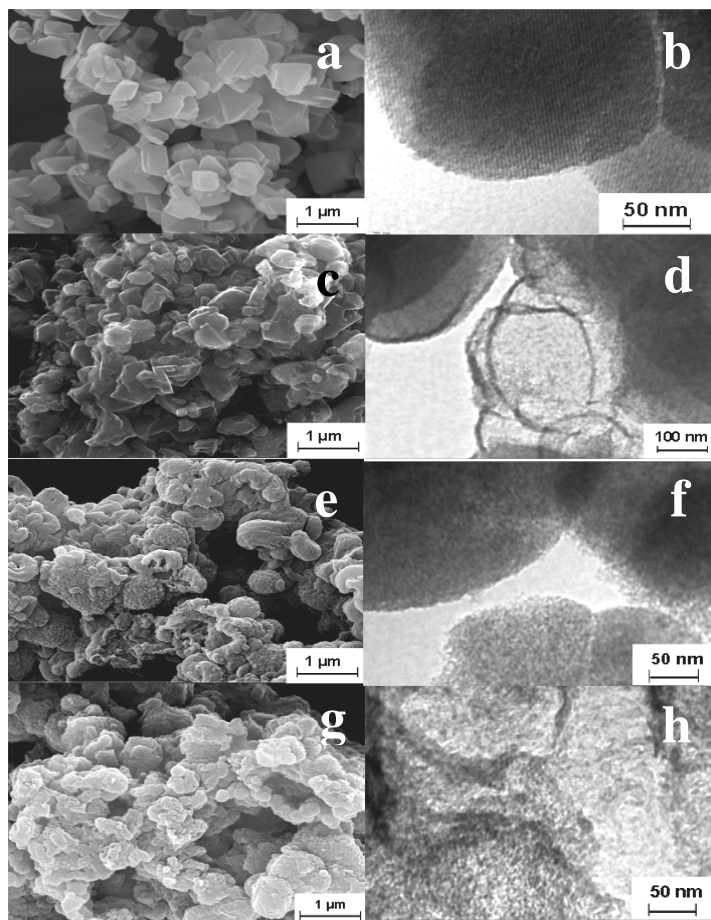


Figure 4. SEM images for a) C zY A6 c) C zY A4P4 e) C MCM A6 and g) C MCM A4P4 and their corresponding TEM images: b) C zY A6, d) C zY A4P4, f) C MCM A6 and h) C MCM A4P4.

3.2 Bimodal aluminosilicate replication.

The same CVD processes described thus far were carried out in order to infiltrate several bimodal aluminosilicates. Figure 5 shows the N_2 adsorption-desorption isotherms and the corresponding PSDs for carbons obtained from the infiltration with acetylene of some aluminosilicates. The resulting carbons give type IV isotherms with clear hysteresis loops and high N_2 uptakes at low relative pressures, indicating the presence of both micro and mesopores. In the Bi X 12 series (Fig. 5b), the amount of N_2 adsorbed at low relative pressures increases with increasing amount of zeolite in the

template. This indicates that the replication of Y zeolite core has taken place. The isotherm for sample C 20 24 A6 (Fig. 5a) exhibits a sharper knee, indicating a higher contribution of the microporosity in this carbon.

The bimodal character in the above-commented carbons is confirmed by their PSDs (Fig. 5b). All carbons prepared with acetylene present a maximum in the micropore region at 1 nm, corresponding with the replication of the Y zeolite core. Concerning the mesopore range, all carbons show a mesopore size distribution with a maximum at 2.4 nm with a little shoulder at 3.2 nm. In the case of C 10 12 A6 sample, the PSD is wider and extends up to sizes of 6 nm.

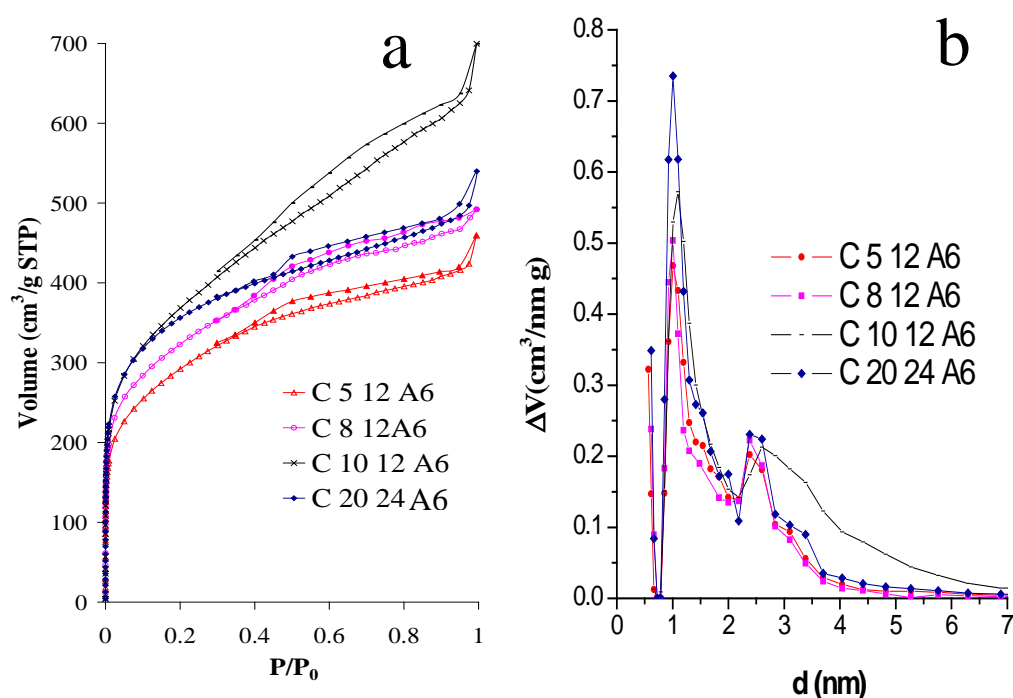


Figure 5. a) N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C and b) their corresponding PSDs for carbons prepared by CVD with acetylene during 6 h and using different aluminosilicates as templates.

N₂ adsorption-desorption isotherms for carbons prepared by two steps of CVD, one with acetylene (4h) and another with propylene (4h), are presented in Fig. 6a. Carbons prepared by this method also give type IV isotherms but the N₂ uptake at low relative pressures is lower than in the case of carbons prepared by simple CVD with acetylene (compare Fig. 5a and 6a). Carbons from the C X 12 A4P4 series have a similar N₂ uptake at P/P₀ < 0.1 (and a similar micropore volume, see Table 2). Therefore, the

microporosity is not related with the amount of zeolite in the aluminosilicate, indicating that part of the microporosity of the Y zeolite core is not replicated.

Contrary to simple acetylene infiltration, all these samples infiltrated by the two step CVD exhibit a bimodal PSD with maxima at 1 and 3.38 nm (Fig. 6b); the first one derives from the replication of the zeolite core and the second one from the inverse replica of the MCM-48 shell. In this case, a shoulder or small peak (depending on the sample) is observed in the micropore region at around 1.7 nm. This peak corresponds to the MCM-48 replication, as it was explained previously for CMK-1 type carbons (C MCM A6 and C MCM A4P4 samples). The PSDs also confirm that, when propylene is used, the contribution of the microporosity is lower (compare Fig. 5b and 6b) due to a worse replication of the zeolite. Carbon is deposited on the entrance of the pores of the zeolite. Additionally, the higher infiltration degree achieved with propylene (Table 3) produces a narrower mesopore size distribution with an only clear maximum shifted at 3.38 nm (compare Fig. 5b and 6b). This reveals a more suitable replication of the mesoporosity than in the case of carbons prepared by CVD with only acetylene.

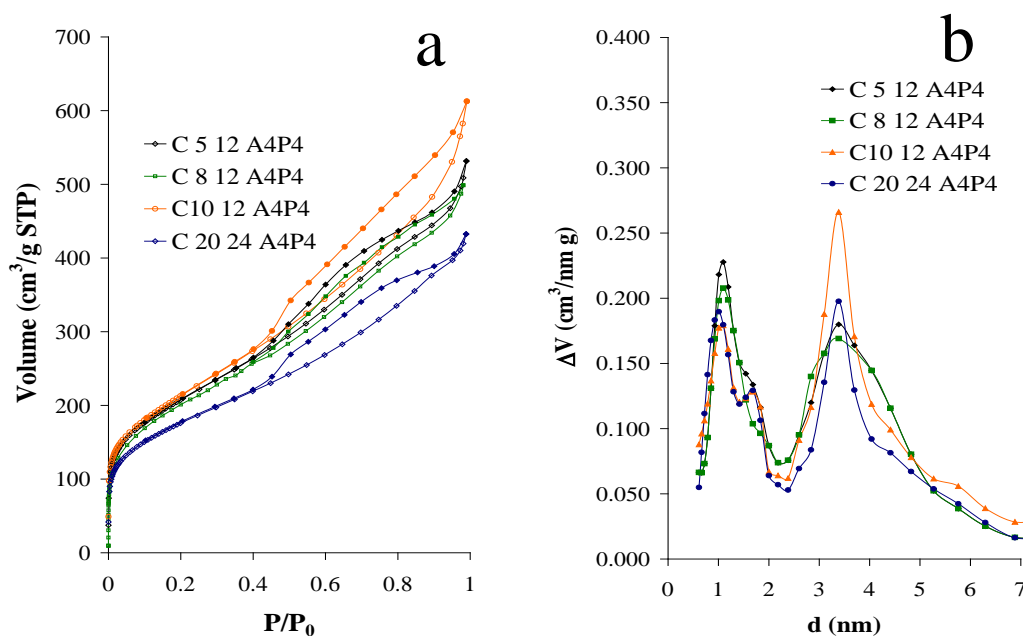


Figure 6. a) N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C and b) their corresponding PSDs for carbons infiltrated by a two-step CVD process using different aluminosilicates as templates.

This evolution in the PSDs with the infiltration degree can be clearly observed in Figure 7, where using Bi 10 12 as template, a series of carbons were prepared varying the duration of carbon deposition from propylene. Thus, increasing the deposition duration favors the mesopore replication but, as a counterpoint, it causes a decrease in the microporosity. Additionally, it can be seen that increasing the duration of the propylene step, the mesopore size distribution becomes narrower and the maximum is shifted from 2.6 to 3.38 nm.

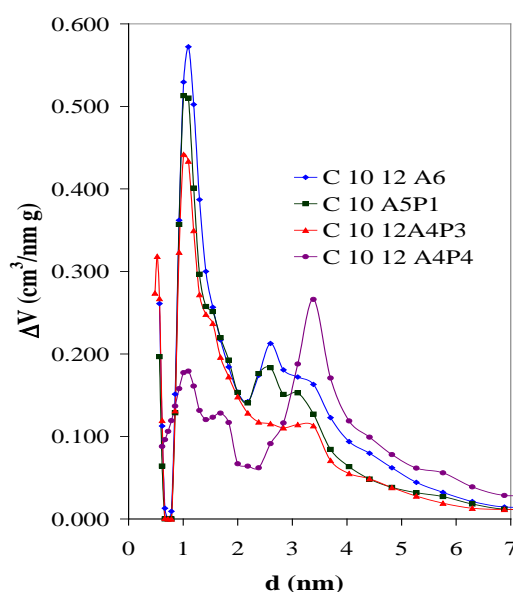


Figure 7. PSDs for carbons derived from the infiltration of Bi 10 12 at different acetylene/propylene ratios

Various pore textural parameters obtained from the N_2 isotherms of the carbon replicas are collected in Table 2. As commented previously, the N_2 uptake at low relative pressures for the C X 12 A6 carbon series (Bi X 12 series infiltrated by 6 h acetylene CVD) increases with increasing Y zeolite proportion in the parent template. Therefore, $V_{\mu p}$ increases from 0.36 cm^3/g for C 5 12 A6 sample (5% Y zeolite in the template) to 0.46 cm^3/g for C 10 12 A6 sample (10% Y zeolite in the Bi 10 12 template) while the S_{BET} increases from 1052 to 1323 m^2/g , respectively. Contrary to this, the mesopore volume remains nearly constant around 0.3 cm^3/g for the carbons in the C X 12 A6 series, excepting C 10 12 A6 (0.54 cm^3/g). Sample C 20 24 A6 shows the same behavior as the C X 12 A6 series. For the latter, porosity development degree is

between samples C 8 12 A6 and C 10 12 A6, which agrees with the porosity of the Bi 20 24 aluminosilicate used as template (Fig. 1b). Carbons prepared with two CVD steps (acetylene and propylene) have similar $V_{\mu p}$ and S_{BET} , around $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ and $750 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. These values are lower than the ones exhibited by the carbon prepared only with acetylene. On the other hand, this series presents a higher V_{meso} , which confirms a better infiltration of the mesoporosity when propylene is used.

Table 2. Textural parameters obtained from N_2 isotherms at -77K of some final carbons.

	S_{BET} m^2/g	V_T (cm^3/g)	$V_{\mu p}$ (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
C 5 12 A6	1052	0.66	0.36	0.3
C 8 12 A6	1094	0.71	0.39	0.32
C 10 12 A6	1323	1	0.46	0.54
C 20 24 A6	1264	0.78	0.46	0.32
C 5 12 A4P4	751	0.77	0.28	0.49
C 8 12 A4P4	735	0.75	0.22	0.53
C 10 12 A4P4	771	0.88	0.27	0.61
C 20 24 A4P4	636	0.63	0.23	0.4

The percentages of infiltration (i.e. the amount of carbon in the composite) were evaluated by thermogravimetric analysis in air up to 950°C and listed in Table 3. The theoretical amount of carbon that it is possible to introduce in the porosity of the template was calculated from V_T of each template (considering that the carbon is packed only inside the template) and assuming that the density of the deposited carbon is similar to the graphite density ($\approx 2.26 \text{ g/cm}^3$). In the case of Y zeolite, this theoretical value is 44 wt.%. The carbon/silica composite prepared with acetylene (C zY A6) presents a 25 wt.% of carbon content, which corresponds to an infiltration of 57% with respect the maximum value. When CVD is carried out with both acetylene and propylene the amount of carbon in the composite increases up to 30 wt.% (which

corresponds to 68% infiltration regarding to the theoretical value). Although this is far from the maximum value, some of the carbon is deposited on the surface of the zeolite, as shown above. For MCM-48 and bimodal aluminosilicates the theoretical maximum value of infiltration is around 60 wt.%. In these cases, the infiltration with acetylene was around 40 wt.% (which corresponds to 67% in respect to the maximum) and with acetylene and propylene it increased up to 47 wt.% (78% in respect to the maximum). These high values explain the suitable replication of the mesoporosity in these samples. Finally, taking into account that the amount of carbon precursor introduced in the reactor is the same in every case, it is clearly revealed that diffusional limitations are higher for Y zeolite than for bimodal templates. Therefore, deposition outside of the particle could be easier in the case of Y zeolite.

Table 3. Carbon fractions of carbon/silica composites (wt.% of carbonized composites measured by TG in air up to 950 °C)

Silica template	Infiltration		
	theoretical	A6	A4P4
zY	44	25	30
MCM	58	39	46
Bi 5 12	60	40	49
Bi 8 12	61	40	47
Bi 10 12	60	40	47
Bi 20 24	64	41	48

Figure 8 shows the XRD patterns of some selected carbon replicas. The C X 12 A6 carbon series displays low-angle peaks (Fig. 8a) revealing the presence, to some extent, of an ordered mesostructure. C 5 12 A6 carbon shows a broad peak at 1.4° which is likely to correspond to the (110) reflection. C 8 12 A6 carbon presents a very similar (110) broad peak; additionally, it is observed a defined peak at 2.9° corresponding to the (220) diffraction plane. Finally, C 10 12 A6 carbon exhibits a well-defined 1.9° peak and a less-resolved 3.6° peak. High-angle XRD patterns (Fig. 8b) reveal, in every

instance (C X 12 A6 series and C 20 24 A6 sample), a peak around 6.2° indicating that Y zeolite core was replicated. X-ray diffractograms for the C X T A4P4 series are not provided since all of them exhibit a very broad peak between 1-4 nm. This fact sharply contrasts with the data obtained for the porous texture for these carbons. This could be explained by the large amount of amorphous carbon that is deposited outside the template (Fig. 8c and 8d), which can mask the XRD signal.

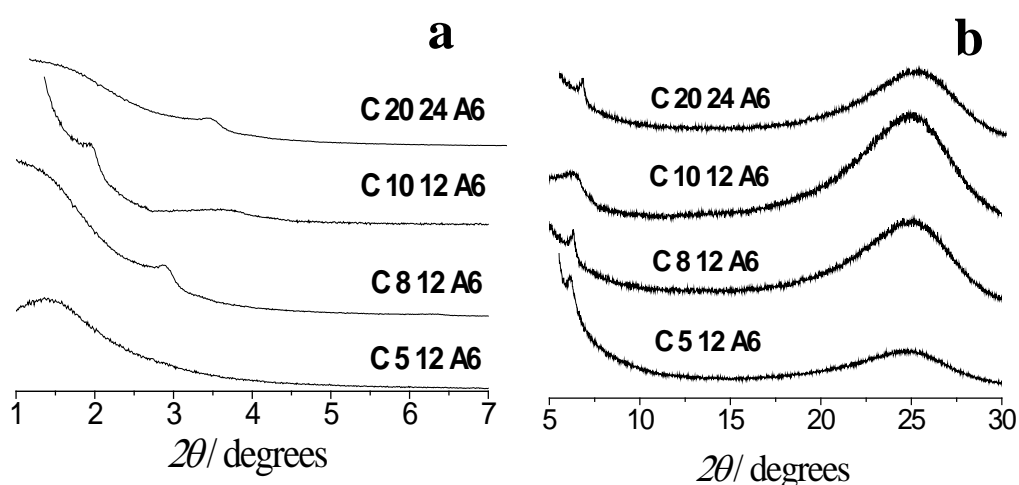


Figure 8. a) Low-angle and b) high-angle X-ray diffraction patterns for the C X 12 A6 carbons series and C 20 24 A6 sample.

SEM images of some selected carbon replicas are presented in Figure 9. Both C 10 12 A6 and C 8 12 A6 carbons (Fig. 9a and 9c) exhibit well-defined particles with a pseudo-spherical morphology (similar to those found in MCM-48 silica). Contrary to this, C 10 12 A4P4 and C 8 12 A4P4 carbons (Fig. 9b and 9d) have a non-clear morphology. Some spherical particles are embedded within the carbon bulk indicating that there is a significant carbon deposition out from the template particles.

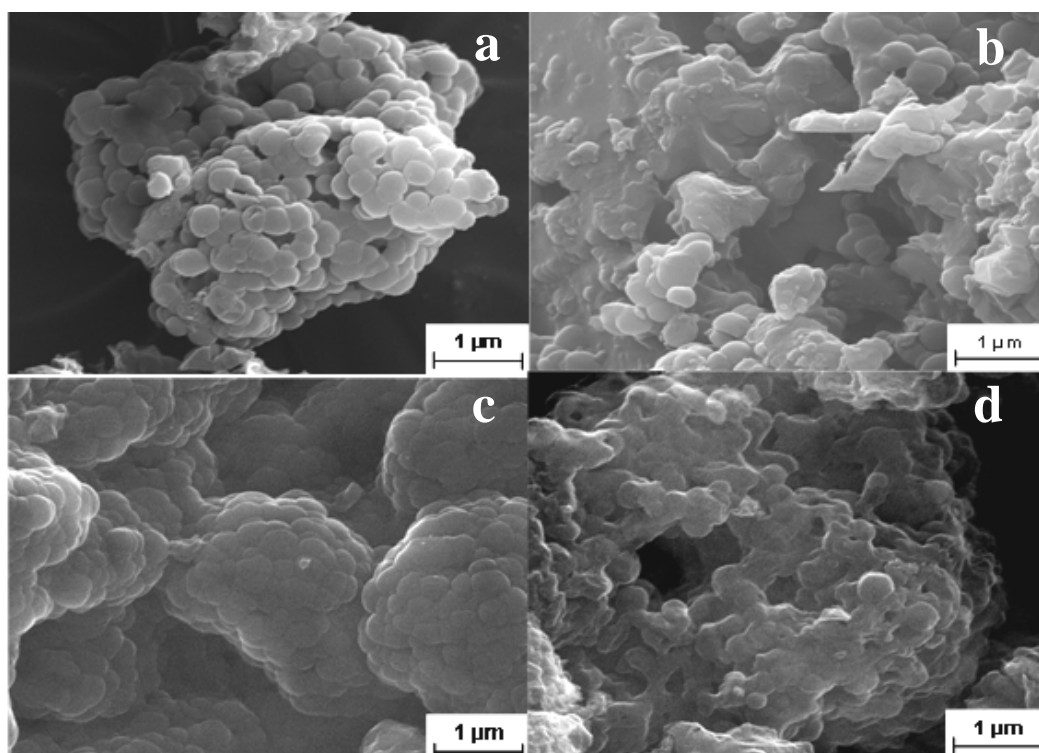


Figure 9. SEM images of a) C 10 12 A6, b) C 10 12 A4P4, c) C 8 12 A6, d) C 8 12 A4P4.

Figure 10 displays TEM images of the Bi X 12 aluminosilicate series carbon replicas. The carbons obtained by 6 h acetylene CVD, C 5 12 A6 (Fig. 10a), C 8 12 A6 (Fig. 10b) and C 10 12 A6 (Fig. 10c), clearly present a microporous carbon core with the structural regularity of the Y zeolite channels. Furthermore, this core is covered by a highly porous thin film of CMK-1 type carbon. On the contrary, the C 10 12 A4P4 carbon (Fig. 10d) exhibits an undefined morphology where one can recognize shapes that remind the hollow nanocases corresponding to the zeolite core (Fig. 4d). Once again, it is confirmed that an excess of propylene leads to a failure in Y zeolite microporosity replication.

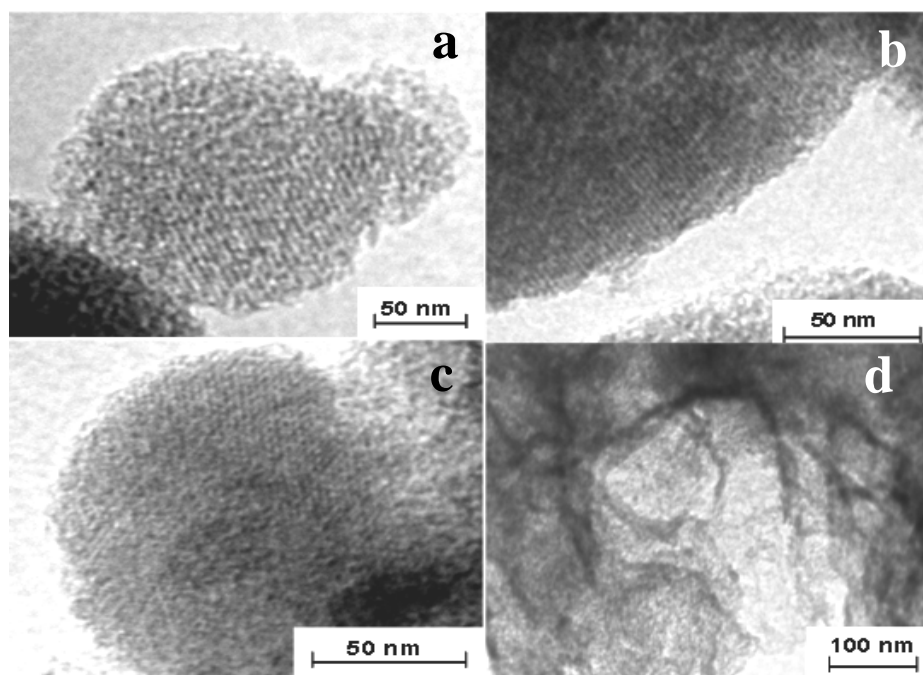


Figure 10. TEM images of a) C 5 12 A6, b) C 8 12 A6, c) C 10 12 A6, d) C 10 12 A4P4.

Conclusions

The first preparation for hierarchical carbons with highly-controllable porosity in the micro-mesopore range is reported here. The strictly control of the porous structure is accomplished at two different scale lengths in a simultaneous way. Pre-synthesized hierarchical aluminosilicates formed by a Y zeolite core / MCM-48 shell were faithfully replicated by a chemical vapor deposition method. Acetylene and propylene were tested as carbon precursors. The duration of acetylene or propylene CVD steps was varied to observe its effects in the final porosity and structure of carbons.

Taking into account the obtained results, acetylene seems to be more suitable than propylene in order to replicate the micropore structure of the Y zeolite core since propylene causes pore blocking. Propylene provides a better replication of the mesostructure but it causes some carbon deposit on the external surface of the particles.

As concerns the replication of bimodal aluminosilicates, the pore volume is very sensitive to the CVD conditions. Thus, high carbon deposition causes pore blocking in

the Y zeolite-core narrow porosity when propylene is used. The micropore volume increases with increasing amount of zeolite in the aluminosilicate template. The mesopore volume increases with carbon deposition from propylene, but a large and collateral deposition of amorphous carbon takes place. Moreover, the XRD, SEM and TEM analysis for these carbons reveals a hierarchical structure with a core-shell type structure. Altogether, simple one-step 6 h acetylene CVD is the most suitable way to generate high-quality hierarchical carbon replicas with a narrow control of porous structure in the micro-mesoporous range because it does not produce amorphous carbon deposition outside the template. Nevertheless, a comprehensive study should be carried out in order to optimize the infiltration degree (acetylene concentration and CVD duration).

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support (project MAT2009-11375). M. Enterría thanks the Spanish Ministry of Education for an FPU predoctoral research grant.

References

- [1] Kyotani T. Control of pore structure in carbon. *Carbon* 2000;38(2):269-86.
- [2] Inagaki M. Pores in carbon materials-importance of their control. *New Carbon Materials* 2009;24(3):193-232.
- [3] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas. *Microporous Mesoporous Mat* 2012;151:390-6.
- [4] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Avoiding structure degradation during activation of ordered mesoporous carbons. *Carbon* 2012;50(10):3826-35.
- [5] Xia KS, Gao QM, Jiang JH, Hu J. Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. *Carbon* 2008;46(13):1718-26.
- [6] Xia KS, Gao QM, Song SQ, Wu CD, Jiang JH, Hu J, et al. CO₂ activation of ordered porous carbon CMK-1 for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(1):116-23.
- [7] Górká J, Jaroniec M. Hierarchically porous phenolic resin-based carbons obtained by block copolymer-colloidal silica templating and post-synthesis activation with carbon dioxide and water vapor. *Carbon* 2011;49(1):154-60.
- [8] Choi M, Ryoo R. Mesoporous carbons with KOH activated framework and their hydrogen adsorption. *J Mater Chem* 2007;17:4204-9.
- [9] Choma J, Gorka J, Jaroniec M, Zawislak A. Development of Microporosity in Mesoporous Carbons. *Top Catal* 2010;53(3-4):283-90.
- [10] Sevilla M, Fuertes AB. CO₂ adsorption by activated templated carbons. *J Colloid Interface Sci* 2012;366(1):147-54.
- [11] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. One-pot endo/exotemplating of hierarchical micro-mesoporous carbons. *Carbon* 2013;54(0):365-77.

- [12] Zhai Y, Dou Y, Zhao D, Fulvio PF, Mayes RT, Dai S. Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Adv Mater* 2011;23(42):4828-50.
- [13] Liu RL, Shi YF, Wan Y, Meng Y, Zhang FQ, Gu D, et al. Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas. *J Am Chem Soc* 2006;128(35):11652-62.
- [14] Lee J, Kim J, Hyeon T. A facile synthesis of bimodal mesoporous silica and its replication for bimodal mesoporous carbon. *Chem Commun* 2003;(10):1138-9.
- [15] Fuertes AB. Template synthesis of mesoporous carbons with a controlled particle size. *J Mater Chem* 2003;13(12):3085-8.
- [16] Abellan G, Carrillo AI, Linares N, Serrano E, Garcia-Martinez J. Hierarchical control of porous silica by pH adjustment: Alkyl polyamines as surfactants for bimodal silica synthesis and its carbon replica. *J Solid State Chem* 2009;182(8):2141-8.
- [17] Taguchi A, Smått JH, Lindén M. Carbon monoliths possessing a hierarchical, fully interconnected porosity. *Adv Mater* 2003;15(14):1209-11.
- [18] Pérez-Cabero M, García-García FR, Vie D, Rodríguez-Ramos I, Beltrán D, Amorós P. Nano-sized mesoporous carbon particles with bimodal pore system and semi-crystalline porous walls. *Mater Lett* 2008;62(17-18):2935-8.
- [19] Lee HI, Pak C, Shin CH, Chang H, Seung D, Yie JE, et al. Rational design of ordered mesoporous carbon with controlled bimodal porosity via dual silica templating route. *Chem Commun* 2005;(48):6035-7.
- [20] Li Z, Jaroniec M. Mesoporous Carbons Synthesized by Imprinting Ordered and Disordered Porous Structures of Silica Particles in Mesophase Pitch. *J Phys Chem B* 2003;108(3):824-6.
- [21] Yoon SB, Sohn K, Kim JY, Shin CH, Yu JS, Hyeon T. Fabrication of carbon capsules with hollow macroporous core/mesoporous shell structures. *Adv Mater* 2002;14(1):19-21.
- [22] Yu JS, Yoon SB, Lee YJ, Yoon KB. Fabrication of bimodal porous silicate with silicalite-1 core/mesoporous shell structures and synthesis of nonspherical carbon and silica nanocases with hollow core/mesoporous shell structures. *J Phys Chem B* 2005;109(15):7040-5.
- [23] Sakthivel A, Huang SJ, Chen WH, Lan ZH, Chen KH, Lin HP, et al. Direct synthesis of highly stable mesoporous molecular sieves containing zeolite building units. *Adv Funct Mater* 2005;15(2):253-8.
- [24] Sakthivel A, Huang S-J, Yen H-L, Wu P-H, Cheng C-L, Liu S-B. Replication of bimodal porous carbon material from mesoporous/microporous aluminosilicate composite. *Nanosci Nanotechnol Lett* 2011;3(6):788-93.
- [25] Hou P-X, Yamazaki T, Orikasa H, Kyotani T. An easy method for the synthesis of ordered microporous carbons by the template technique. *Carbon* 2005;43(12):2624-7.
- [26] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón J. Preparation of hierarchical micro-mesoporous aluminosilicate composites by simple Y zeolite / MCM-48 silica assembly. *Materiales de carbono micro-mesoporosos obtenidos mediante nanomoldeo* 2013;Capítulo 5(Artículo III).
- [27] Xu J, Luan ZH, He HY, Zhou WZ, Kevan L. A reliable synthesis of cubic mesoporous MCM-48 molecular sieve. *Chem Mater* 1998;10(11):3690-8.
- [28] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KWS. Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. New York. Academic Press 1999.
- [29] Neimark AV, Lin YZ, Ravikovitch PI, Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 2009;47(7):1617-28.
- [30] Ducrot-Boisgontier C, Parmentier J, Delmotte L, Patarin J. Influence of chemical vapour infiltration conditions of acetylene on the structural and textural properties of EMT-type zeolite nanocasted carbon replica. *J Mater Sci* 2009;44(24):6571-5.
- [31] Ryoo R, Joo SH, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J Phys Chem B* 1999;103(37):7743-6.
- [32] Kaneda M, Tsubakiyama T, Carlsson A, Sakamoto Y, Ohsuna T, Terasaki O, et al. Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the spaces of MCM-48 by electron crystallography. *J Phys Chem B* 2002;106(6):1256-66.
- [33] Solovyov LA, Zaikovskii VI, Shmakov AN, Belousov OV, Ryoo R. Framework characterization of mesostructured carbon CMK-1 by X-ray powder diffraction and electron microscopy. *J Phys Chem B* 2002;106(47):12198-202.

- [34] Ma Z, Kyotani T, Tomita A. Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite. *Chem Commun* 2000;0(23):2365-6.
- [35] Ma ZX, Kyotani T, Tomita A. Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y. *Carbon* 2002;40(13):2367–74.

***6. "Soft templating" de carbones mediante
ensamblaje orgánico-inorgánico***

Artículo V

"One-pot endo/exotemplating of hierarchical micro-mesoporous carbons"

La técnica “*hard templating*” utiliza sólidos inorgánicos como nanomoldes para obtener materiales carbonosos con textura porosa controlable. Existen dos estrategias principales para la introducción del precursor carbonoso en los poros de estas plantillas: depósito químico en fase vapor (CVD) e impregnación líquida seguida de carbonización. La ruta sintética en ambos métodos es compleja y conlleva varios pasos. Una alternativa sencilla e innovadora sería la síntesis simultánea del composite carbón/sílice donde el precursor carbonoso se mezcla con el precursor de sílice en el medio de reacción formando un gel que permita una infiltración homogénea. En el presente trabajo se prepararon carbones mesoporosos ordenados mediante un procedimiento “*one-pot*” combinando las técnicas de “*soft templating*” y “*hard templating*” con una suave carbonización hidrotérmica para polimerizar y carbonizar parcialmente el precursor carbonoso. De esta manera, las etapas de formación de la plantilla de sílice externa y la infiltración de la misma con el precursor carbonoso ocurren de manera simultánea. La mayoría de los trabajos existentes a este respecto emplean resinas fenol-formaldehído como precursor carbonoso; como alternativa, en el presente trabajo se estudia el uso de diferentes derivados de biomasa como precursores.

En la **Figura 6.1** se esquematiza el fundamento de la presente técnica utilizando moléculas de glucosa a modo de ejemplo. En medio fuertemente ácido, la glucosa interacciona mediante puentes de hidrógeno a través de sus grupos hidroxilo, con los grupos éter del Pluronic. Una vez añadido el TEOS, éste establecerá puentes de hidrógeno tanto con el Pluronic como con la glucosa. La interacción con el surfactante proporcionará un exoesqueleto que atrapa en su interior al precursor carbonoso. Por otro lado, la interacción con la glucosa produce una oclusión del silicato dentro de la masa Pluronic / precursor carbonoso, que generará microporosidad en los carbones finales tras eliminar la sílice. El entrecruzamiento del Pluronic y la glucosa puede constituir una excelente fuente de carbono para una infiltración “*in situ*” de los canales

mesoporosos de la sílice. Todo esto nos proporciona un método sencillo para la síntesis de carbones micro-mesoporosos, evitando la preparación previa de una plantilla mesoporosa y tratamientos postsíntesis para generar microporosidad.

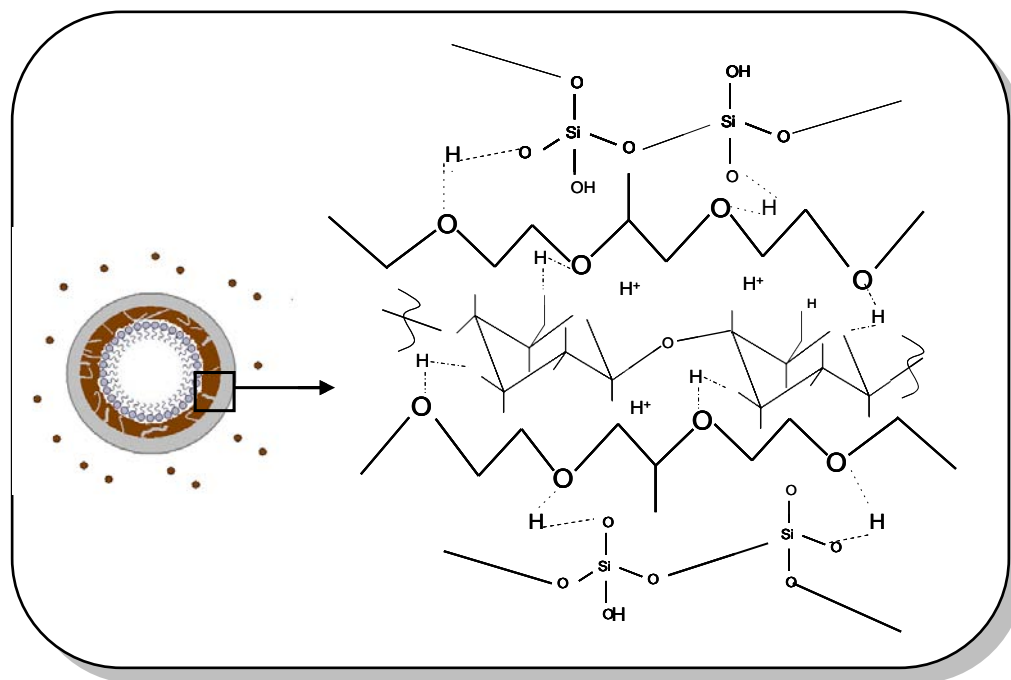


Figura 6.1. Representación esquemática de las interacciones entre el Pluronic123, glucosa y TEOS en medio fuertemente ácido.

En el **artículo V** se hizo un estudio de las interacciones entre el precursor de sílice (TEOS), el precursor carbonoso y el surfactante (P123) para diferentes concentraciones de precursor carbonoso. Los precursores elegidos para el estudio fueron glucosa, almidón de trigo, almidón soluble de patata, goma arábica y alcohol furfurílico. Se estudió la influencia de la naturaleza y proporción del precursor carbonoso empleado en las características finales de los carbones obtenidos. Las condiciones de síntesis determinarán tanto la forma en que se encuentran las micelas como la interacción de los precursores de sílice y carbón con el surfactante.

Primeramente, se evaluó el porcentaje en carbono de los composites mediante análisis termogravimétrico en aire a 950 °C. El porcentaje de carbono oscila entre 8-20%,

incrementado al disminuir la concentración de precursor carbonoso en el medio. Las mayores infiltraciones se observan para el almidón de trigo.

Para las mayores proporciones de precursor carbonoso en el medio, los porcentajes de infiltración obtenidos son menores que el rendimiento de carbonización de los precursores puros. En cambio, para las concentraciones más bajas, los porcentajes de infiltración son similares o incluso mayores que los rendimientos teóricos de carbonización. Esto parece indicar que, a altas concentraciones, el precursor carbonoso puede disolverse tanto en la disolución ácida como interaccionar con el Pluronic. Así, la mayoría del precursor carbonoso se encuentra en la disolución, fuera de la plantilla, y se elimina durante la etapa de filtrado. Por otro lado, a concentraciones moderadas o bajas, parece que el precursor tiende fundamentalmente a interaccionar con el surfactante (Pluronic), quedando atrapado dentro de la porosidad de la sílice al formarse ésta. Además, parece existir un efecto sinérgico entre el Pluronic y los precursores carbonosos a bajas concentraciones de los mismos, lo que hace que parte del surfactante se carbonice y contribuya al rendimiento en carbono del proceso. Se comprobó que la carbonización del composite Pluronic/SBA-15, incluso después de un tratamiento de oxidación con ácido sulfúrico para oxidar y entrecruzar el Pluronic, no deja residuo tras su carbonización. Sin embargo, tal como se acaba de comentar, el rendimiento en carbonizado cuando se utilizan cantidades pequeñas de precursor carbonoso da rendimientos mayores de los esperados, lo que indica que parte del surfactante contribuye a la formación de material carbonoso.

Adicionalmente, se evaluó la posibilidad de utilizar estos precursores para preparar carbones sin añadir TEOS (se realizó el estudio para el caso del almidón ya que es el precursor que dio un mayor rendimiento en el proceso *one-pot*). Esto es, realizar un “soft-templating” de carbones con Pluronic como agente director de estructura. Sin embargo, se observó que tanto el rendimiento en carbonizado como la porosidad del carbón resultante ($9 \text{ m}^2/\text{g}$) son muy bajos. Por lo tanto, se puede concluir que este precursor no es apropiado para preparar carbones mediante “soft-templating” y que es necesaria la adición de TEOS.

La formación de la sílice y la infiltración fue evaluada mediante imágenes de microscopia electrónica de los composites carbón/sílice. En el caso de la glucosa y el

almidón de trigo las imágenes de SEM muestran partículas con superficies lisas y morfologías típicas de la SBA-15. En contraposición, las imágenes para el alcohol furfurílico revelan que no se forma SBA-15. Las imágenes de TEM para la glucosa (no se tomaron para más precursores) muestran canales mesoporosos ordenados característicos de la SBA-15; no obstante, también se puede observar un llenado inhomogéneo de los canales mesoporosos en el composite.

Para una mejor comprensión del proceso, los composites carbonizados fueron calcinados en aire para obtener las sílices formadas y así estudiar sus características texturales mediante adsorción física de N_2 . Atendiendo a las distribuciones de tamaños de poro se observa, de manera general, que el tamaño medio de poro disminuye al aumentar la concentración de precursor carbonoso en el medio. Este hecho confirma cambios en la interacción surfactante-precursor, modificándose el parámetro de empaquetado micelar. La sección longitudinal de las micelas se expande y de esta manera disminuye su sección transversal, disminuyendo así el tamaño de poro (**Figura 6.2**). De esta manera obtenemos un sencillo método para ajustar la porosidad de la SBA-15, ya que el tamaño medio de poro varía en función tanto de la naturaleza del precursor como de su concentración.

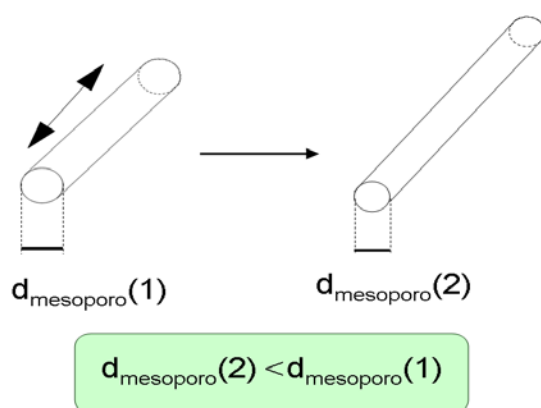


Figura 6.2. Expansión longitudinal de las micelas por interacción con los precursores carbonosos.

Los cambios estructurales de las sílices fueron estudiados mediante difracción de rayos X. Las sílices derivadas tanto de la glucosa como del almidón (de trigo y soluble)

presentan tres picos correspondientes a los planos de difracción (100), (110) y (200) característicos de una simetría hexagonal. Cabe destacar que se observan variaciones significativas en el parámetro de celda. Esto respalda el efecto anteriormente observado de variación del tamaño de poro con la proporción de precursor carbonoso. Incluso a concentraciones altas de glucosa, se detecta una transición de fase desde la hexagonal a la cúbica, pasando a presentar esta muestra los picos correspondientes a los planos (211) y (220) típicos de la simetría Ia3d.

Los carbones obtenidos tras la eliminación de la sílice muestran isothermas de adsorción física de N₂ de tipo IV (típicas de materiales mesoporosos) y distribuciones de tamaños de poro bimodales con un tamaño de microporos entre 0,85 y 1,1 nm y otro de mesoporos entre 2,5 y 3,6 nm. En el caso de las muestras que presentaron bajas infiltraciones (aquellas con mayores proporciones de precursor carbonoso en el medio) se observan isothermas tipo I, típicas de materiales microporosos y distribuciones de tamaños de poro con un único tamaño de microporo. Por lo tanto, las distribuciones de tamaños de poro varían con la naturaleza del precursor y su concentración.

Mientras que el volumen de microporos parece depender más de la proporción de precursor que de su naturaleza, el volumen de mesoporos depende tanto del tipo de precursor como de su concentración. Las mayores áreas superficiales y volúmenes de mesoporos fueron obtenidos para el almidón y las más bajas para la goma arábiga y el alcohol furfurílico.

Se estudió la morfología y la estructura de los carbones obtenidos mediante microscopía electrónica. De manera general, se distinguen tres tipos de morfología en SEM que van en concordancia con tres tipos de ordenamientos observados en TEM: i) partículas con morfología hexagonal y canales mesoporosos con ordenamiento de largo alcance (barras de carbono con una distancia periódica de 3 nm) que atestiguan una replicación/infiltración correcta (concentraciones altas de glucosa y bajas de almidón), ii) imágenes que muestran una infiltración pobre (bajas concentraciones de glucosa y altas de almidón) y iii) imágenes de carbón amorfo que indican la ausencia de infiltración (goma arábiga y alcohol furfurílico). Finalmente, en difracción de rayos X se obtuvieron picos correspondientes al plano de difracción (100) para los carbones más ordenados (los obtenidos con glucosa y almidón).

De todo lo anteriormente expuesto podemos concluir que la adición tanto de TEOS como de un precursor carbonoso es necesaria para obtener tanto micro como mesoporosidad. Se obtuvieron carbones con áreas superficiales entre 541-1145 m²/g mediante este método. La caracterización estructural revela que, para ciertas condiciones, se obtienen materiales bien estructurados con porosidad bimodal micro-mesoporosa. Tanto la naturaleza como la concentración del precursor carbonoso tienen gran influencia sobre las características texturales y estructurales de las sílices y carbones resultantes. La naturaleza del precursor tiene un fuerte efecto en el volumen de mesoporos. Para un precursor determinado, el volumen de microporos se ve claramente afectado por la concentración del mismo. Además, la concentración de precursor también determina el grado de infiltración y, consecuentemente, la estructura y morfología del carbón resultante.

La fuerza directora que lleva a los precursores carbonosos a infiltrar la plantilla es la interacción entre los grupos éter del surfactante y los grupos hidroxilo de los precursores carbonosos. Este es el motivo por el cual el alcohol furfurílico no ofrece buenos resultados, ya que, en medio fuertemente ácido polimeriza dando lugar a un poliéter que no puede establecer puentes de hidrógeno.

Los principales inconvenientes de este método son la inhomogeneidad de la infiltración y el bajo rendimiento en carbonizado, pero también se ha demostrado que ambos factores se pueden regular mediante la adecuada selección del precursor y su concentración.

El artículo publicado dispone de un anexo con información adicional donde se pueden encontrar más datos, y además, un estudio de la variación de los parámetros cristalinos para una mejor comprensión de la evolución de las interacciones entre los precursores de carbono, sílice y las micelas. Por lo tanto, en este Capítulo se incluye el artículo y a continuación el anexo con la información complementaria.

**One pot endo/exotemplating of hierarchical
micro-mesoporous carbons**

Carbon

54 (365-677)

Año 2012



Available at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon



One-pot endo/exotemplating of hierarchical micro-mesoporous carbons

M. Enterría^{*}, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 September 2012

Accepted 22 November 2012

Available online 4 December 2012

ABSTRACT

Hierarchical micro-mesoporous carbons have been obtained by a simple one-pot procedure by adjusting the hydrogen bond interaction between Pluronic 123 surfactant, carbon precursor and tetraethoxysilane (TEOS) in acidic media through changes in carbon precursor nature and concentration. This has resulted in modifications in the packing of surfactant micelles, leading to silicas and carbons with different textural and structural characteristics. Conventional soft templating with SBA-15 type silica was carried out but two new variables were included, namely the addition of organic molecules of different nature and size to the reaction medium and the use of H_2SO_4 instead of HCl to promote dehydration and polymerization of carbon precursors. Due to the TEOS-carbon precursor interaction an "in situ" infiltration of the latter occurred simultaneously to SBA-15 formation. This fact avoids the pre-synthesis of hard template and post-synthesis treatments of mesoporous carbons to generate microporosity. BET surface areas between 800 and 1000 m^2/g were obtained, with micropore and mesopore volumes up to 0.35 and 1.13 cm^3/g , respectively. Even though we had to face the difficulty of suitable infiltration and consequently replication of the mesoporous template, long-range order was observed for some carbons as evidenced by means of Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hierarchical porous carbons containing both micro- and mesopores are expected to be able to surpass the performance of conventional activated carbons in energy storage [1–3]. Adsorption, which is at the basis of these applications, takes mainly place in micropores, whereas mesopores favor the diffusion of adsorptive molecules to the former. A precise control of the porosity in these materials is thus the key of success: a narrow and bimodal pore size distribution (PSD) will determine their practical behavior [3]. To prepare carbon materials with narrow and controlled PSDs, nanocasting has been extensively used since this method provides carbons with tailored pore sizes in a controlled and reproducible way [4–6]. It consists of using as mold "nanotemplates" that

are filled or covered by carbon/inorganic precursors and subjected to appropriate treatments. Finally, after template removal, a negative replica that inherits the structural characteristics of the former template is obtained.

According to the type of template that is used, nanocasting can be subdivided into two procedures: endo- and exotemplating [7]. In endotemplating (also called "hard templating") [8,9], the porous channels of a rigid inorganic porous solid that is used as template are infiltrated with a carbon precursor. In exotemplating (or "soft templating") [10,11], organic amphiphilic molecules that form micelles in solution are used as template and the carbon precursor is polymerized around them. In both cases, after carbonization and template removal an ordered porous carbon is obtained [6]. Thus, by suitable selection of a "hard" or "soft" template one can

^{*} Corresponding author. Fax: +34 98 5297662.

E-mail address: marina@incar.csic.es (M. Enterría).

0008-6223/\$ - see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.049>

obtain ordered micro-, meso- and macroporous carbons with different structures [5,12]. However, these techniques have an important drawback: they are very effective to obtain carbons with only one pore size, but they are not so versatile as to produce hierarchical carbons with two controlled pore systems. To circumvent this drawback and obtain hierarchical micro/mesoporous carbons, post-synthesis activation of ordered mesoporous carbons is often carried out. A number of works on activation of hard- or soft-templated carbons can be found in the literature, either by physical activation with CO_2 [1,2,13–16] or by chemical activation with KOH [14,15,17–21]. Therefore, synthesis of ordered micro-mesoporous carbons usually requires multi-step approaches.

In the present work, the step involving carbon preparation is combined with the simultaneous generation of SBA-15 silica. This leads to a one-pot procedure that avoids the pre-synthesis of hard template and post-synthesis treatments of mesoporous carbons to generate microporosity. Synthesis conditions can be adjusted to achieve different micellar phases and appropriate affinity/interactions between carbon/silica precursors and surfactants. Previous works have demonstrated that the presence of tetraethoxysilane (TEOS) in the synthesis of mesoporous carbon by soft templating generates microporosity [21], but all these works were mostly concerned with the use of resol-formaldehyde resins as carbon precursors [3,22]. In this work, different biomass derivatives (renewable sources) and furfuryl alcohol, which is often used for liquid infiltration of SBA-15, have been used as alternative carbon precursors. Hydrogen bond interactions are expected to be established between hydroxyl groups of hydrophilic domains of Pluronic 123 (P123) and carbon precursor, while TEOS addition is expected to lead to the formation of mesoporous silica around the former, so that an “in situ” infiltration of mesopore channels could take place. Microporosity in final carbons could be produced, as occurs with resol-formaldehyde resins, by TEOS occlusion within the bulk of P123/carbon precursor and because of carbon shrinkage during carbonization.

2. Experimental

2.1. Synthesis of carbon/silica composites

A conventional “soft-templating” for synthesizing SBA-15 silica was performed [15,23], but new parameters were introduced, namely the presence of a carbon precursor in the reaction medium and the use of sulfuric acid instead of hydrochloric acid in order to promote dehydration and polymerization of the carbon precursors. Thus, 4 g of Pluronic P123 (Mw = 5800, Aldrich) was dissolved in 105 mL of H_2O /41.5 mL of H_2SO_4 (pH = 1) solution. After complete dissolution of the surfactant, different carbon precursors were added in different proportions to this solution. 8.5 g of TEOS was added dropwise to this solution and hydrolysis was performed during 4 h at 40 °C. The mixture was hydrothermally treated for 24 h at 125 °C. After that, composites were recovered by filtration and carbonized in a horizontal furnace at 750 °C during 1 h. The carbonized composite series was identified as CC X Y. Here, X indicates the precursor nature, where Glu, SS, SW,

AG or FA stand for glucose, soluble starch, starch from wheat, Arabic gum or furfuryl alcohol, respectively. Y is the carbon precursor/ SiO_2 weight ratio, being Y = 2, 1, 0.75, 0.5 or 0.25. Two additional samples were prepared for comparative purposes. First, a conventional “soft templating” of carbon using Pluronic P123 as structure directing agent and soluble starch as carbon source was performed. The experimental procedure was the same for the previous carbons but no TEOS was added to the solution; this sample was named C SS 0.5 R. The second reference sample consisted of preparing SBA-15 by “soft templating” but instead of removing Pluronic 123 we made an attempt of using the surfactant directly as carbon source. Then, this composite was carbonized following the same procedure as described previously.

2.2. Preparation of mesoporous silica and hierarchical carbons

The obtained composite was split into two halves. The first one was calcined for 6 h at 550 °C in air to obtain the corresponding silica. The silica series was denoted as Si X Y. To obtain the carbon materials the other half was washed with 48% HF for 6 h. The resulting carbon was washed with distilled water and dried for 8 h at 70 °C. This carbon series was denoted as C X Y. The remaining silica was less than 1 wt.% (measured by TG in air up to 950 °C).

2.3. Materials characterization

The porous texture of the samples was analyzed by measuring the N_2 (99.999% pure) adsorption/desorption isotherms at –196 °C in the 10^{-6} –0.99 relative pressure range in a volumetric adsorption analyzer (Autosorb-1, Quantachrome). Prior to the adsorption measurements, samples were vacuum-degassed overnight at 250 °C. The surface area was calculated according to the BET model (S_{BET}) [24]. The micropore volume (V_{up} (DR, N_2)) was calculated according to the Dubinin-Radushkevich (DR) equation [24]. The PSDs of carbon samples were calculated using QSDFT method [25]; however, in the case of silica samples the more conventional NLDFT method was used. Thermogravimetric measurements were carried out in a CI Electronics microbalance using a sample mass of 0.05 g and an air (or argon) flow of 50 cm^3/min . X-ray diffraction (XRD) was carried out in a Siemens D5000 diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation; low-angle XRD patterns were collected in the scanning range $2\theta = 0.5$ – 5° , with a step width of 0.01° and time per step of 1 s. Scanning electron microscopy (SEM) images were taken on a Carl Zeiss microscope (DMS-942). Transmission electron microscopy (TEM) imaging was performed on a JEOL 2000 EX-II instrument operated at 160 kV.

3. Results and discussion

3.1. Carbon/silica composites

The percentage of carbon infiltration was evaluated by thermogravimetric analysis in air up to 950 °C and is displayed in Table 1. Theoretical maximum yields of carbon infiltrated

Table 1 – Infiltration degree with carbon (wt.% of carbonized composites measured by TG in air up to 950 °C). The values in brackets are the theoretical maximum yields of infiltrated carbon.

Precursor nature	Precursor/SiO ₂ ratio				
	2/1	1/1	0.75/1	0.5/1	0.25/1
Glucose	8 (36)	9 (18)	11 (13.5)	10 (9)	10 (4.5)
Starch from wheat	–	–	15 (11.3)	8 (7.5)	20 (3.5)
Soluble starch	–	–	7 (15.7)	12 (10.5)	10 (5.2)
Arabic gum	–	–	8 (16.5)	9 (11)	11 (5.5)
Furfuryl alcohol	–	–	9	10	13

for each precursor are also included in Table 1 (values in brackets). These values have been calculated by taking into account both the amounts of precursors added to the reaction medium and the carbonization yield of each precursor, measured by thermogravimetry in argon at 750 °C. The measured carbonization yield was 18, 15, 20 and 22 wt.% for glucose, starch from wheat, soluble starch and Arabic gum, respectively. To measure these yields the pure precursor was used, but the actual carbonization yields could be higher due to the oxidation/dehydration of these precursors by sulfuric acid treatment. Despite this, these theoretical values can help one to interpret the results.

Generally speaking, the proportion of infiltrated carbon remains almost constant over the 8–13% range, exhibiting a slight increase with decreasing concentration of each precursor. In the case of starch from wheat, higher infiltrations such as 15% and 20% for carbon precursor/SiO₂ ratios 0.75 and 0.25 were reached, respectively. Comparing the obtained and calculated infiltration degrees in Table 1 it is clearly observed that for the highest carbon precursor/SiO₂ ratios (glucose 2/1, glucose 1/1, soluble starch 0.75/1, Arabic gum 0.75/1) the measured infiltration degree is substantially lower than expected and is far from theoretical values. This fact can be explained as being due to some carbon precursor loss in the filtration step. That is, a fraction of carbon precursor is retained inside the silica template due to interactions between carbon precursor and Pluronic, while the other fraction remains in solution and is removed with filtration water because it does not interact with the surfactant (see below, comments to Fig. 5).

For glucose 0.75/1, starch from wheat 0.75/1 and rest of composites with carbon precursor/SiO₂ ratios <0.5/1, the infiltration degree with carbon is very similar or higher than the theoretical values. In the case of the lowest carbon precursor/SiO₂ ratio studied (0.25/1) the measured values largely surpass the theoretical ones, being 2 times larger for glucose, soluble starch and Arabic gum and almost 6 times larger in the case of starch from wheat. This increase in carbon infiltration for lower precursor/SiO₂ proportions can be explained by the effect of sulfuric acid on the carbonization yield of these precursors and also by a possible contribution of Pluronic to the carbon formation. As will be commented later, when no carbon precursor is added to the reaction medium no carbon is obtained by carbonizing Pluronic alone. Therefore, these results suggest that for low concentrations of carbon precursor, a synergistic effect between Pluronic and carbon precursor occurs leading to these higher yields.

Fig. 1 shows N₂ adsorption–desorption isotherms at 77 K measured on silica–carbon composites carbonized at 750 °C for all carbon precursors and all concentrations studied here. Fig. 1a also displays the corresponding SBA-15 isotherm to be taken as reference. It exhibits the characteristic type IV shape expected for this material, with a sharp hysteresis loop indicating a very narrow mesopore size distribution. All composites, excepting those derived from SW at high concentrations (Fig. 1c) and FA (Fig. 1f), reproduce the SBA-15 isotherm shape, thereby suggesting that the SBA-15 structure has been successfully formed. A decrease in the total amount of adsorbed N₂ could be an indication that carbon infiltration inside the SBA-15 pores increases. Taking this into account, for glucose (Fig. 1b) and Arabic gum (Fig. 1e) there is a critical concentration at which infiltration reaches a maximum. Values above and below these critical points give poor template infiltration. The optimum infiltration degree corresponds to 0.75 and 0.5 ratios for glucose and Arabic gum, respectively. For starch from wheat (Fig. 1c) the infiltration degree decreases with increasing precursor concentration, reaching an optimum value at a precursor/silica ratio of 0.25. In the case of soluble starch (Fig. 1d) the infiltration degree does not change significantly with precursor concentration.

SEM study shows the formation of SBA-15-like particles for all precursors studied here except for furfuryl alcohol. Thus, we observe three cases: (i) for glucose and starch from wheat (Fig. 2a) particles with similar shape and size to those of SBA-15 (see Fig. S1 Supplementary Information) are observed. Moreover, no amorphous carbon was observed on the surface of the particles, indicating that not only SBA-15 has been formed, but also correct infiltration and silica replication have taken place; (ii) for soluble starch and Arabic gum (Fig. 2b), the same SBA-15-like particles accompanied by particles with a different shape are observed. Thus, SBA-15 has been correctly formed but infiltration may not be good in this case; (iii) finally, in the case of furfuryl alcohol (Fig. 2c) SBA-15 like particles can be occasionally observed but most of the bulk consists of particles with an ill-defined morphology. This indicates that FA hinders the formation of SBA-15; therefore, no infiltration/replication of silica template takes place. Recently it has been shown that under acid conditions, furfuryl alcohol polymerizes and cross-links and it becomes hydrophobic [26]. Therefore, this polymerization can inhibit the formation of the SBA-15, so that an amorphous material is obtained.

TEM studies also confirm the formation of SBA-15. Thus, Fig. 3 shows representative images for sample CC Glu 0.25 in the 110 (Fig. 3a) and 100 (Fig. 3b) directions. For the 110

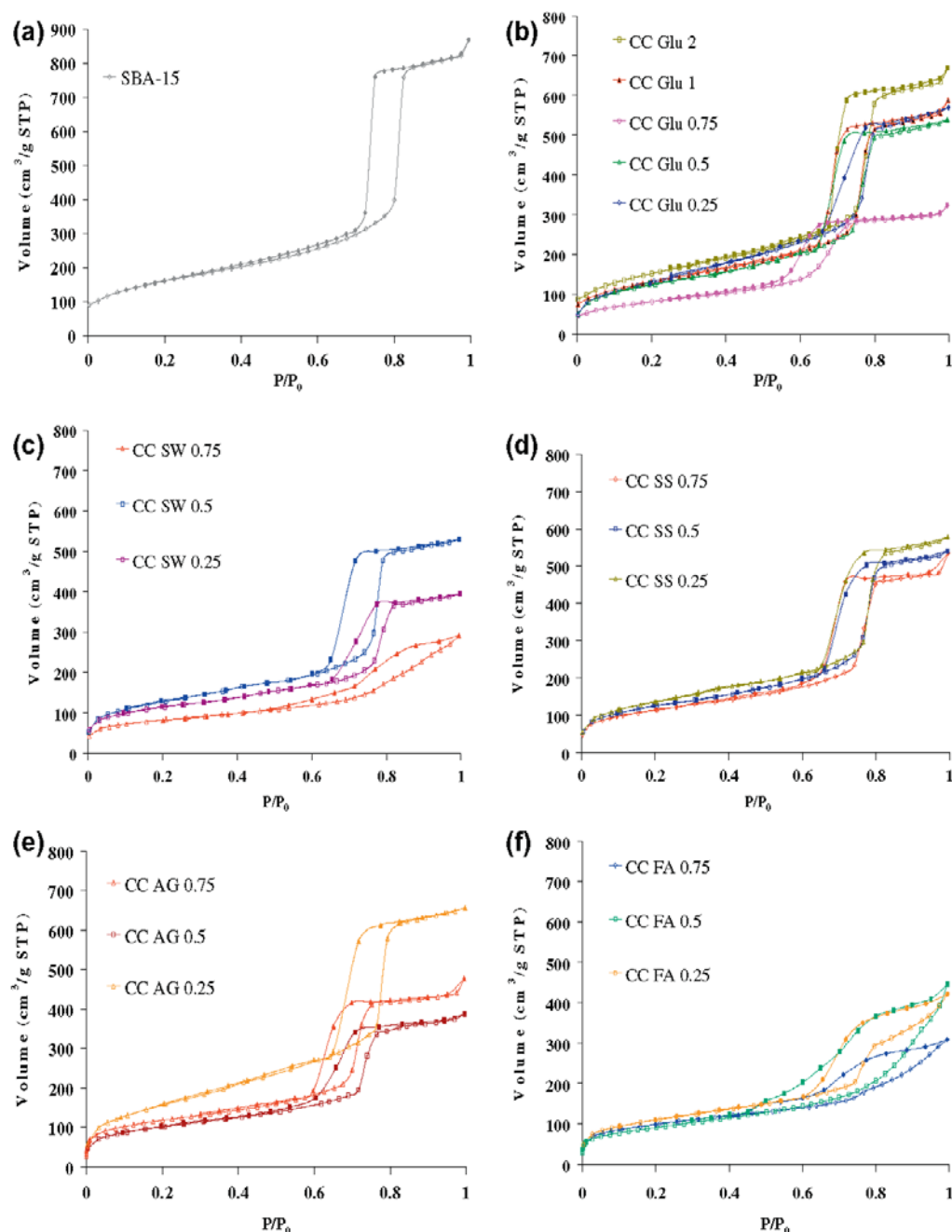


Fig. 1 – N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K on (a) SBA-15 and (b–f) carbon/silica composites prepared with different carbon precursor/SiO₂ ratios after carbonization at 750 °C. Precursors were: glucose (b), starch from wheat (c), soluble starch (d), Arabic gum (e) and furfuryl alcohol (f).

direction, the composite presents an arrangement with highly ordered mesoporous channels. In the 100 direction, one can clearly notice that carbon fills some template mesoporous channels, but these filled mesoporous channels coexist with empty ones; so, despite the fact that infiltration has taken place, homogeneity is a weak point of this method.

3.2. Silicas after composite calcination

Pore size distributions of silicas obtained after carbon/silica composite calcination, calculated from N₂ isotherms (NLDFT method) are shown in Fig. 4 in order to assess the effects of carbon precursors on SBA-15 formation. The PSDs of SBA-15

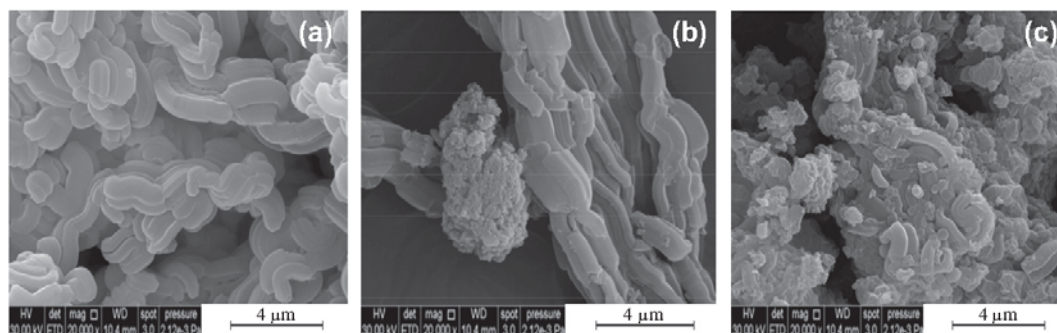


Fig. 2 – SEM images of (a) CC SW 0.25; (b) CC AG 0.25 and (c) CC FA 0.25.

prepared under the same conditions but in the absence of carbon precursor are included in each plot as reference. SBA-15 exhibits a very narrow PSD with a maximum centered around 9.7 nm. Generally speaking, the average mesopore size changes (decrease) when a carbon precursor is present in the reaction medium, which may be attributed to the surfactant-carbon precursor interaction producing changes in the packing parameter of the Pluronic micelles. Depending on the precursor, its concentration has different effect on the PSD of the silica due to its different nature. Thus, not only a variation on the average mesopore size but also on the width of PSD is observed. In the case of glucose (Fig. 4a), the average mesopore size decreases with decreasing glucose concentration down to 7.6 nm for Si Glu 0.25, but it reaches a strong minimum of 6.5 nm in the case of Si Glu 0.75. For starch from wheat (Fig. 4b), the highest concentration leads to no SBA-15 formation as deduced from the wide PSD exhibited by Si SW 0.75 sample (2.5–14.4 nm). For the rest of concentrations the average mesopore size decreases with decreasing starch concentration down to 6.8 nm for Si SW 0.25. Arabic gum (Fig. 4d) follows an equivalent trend, whereby the average mesopore size gradually decreases with decreasing Arabic gum proportion in solution, reaching a value of 7 nm for Si AG 0.25. For soluble starch (Fig. 4c) no significant change in average mesopore size is observed when changing the precursor concentration. Contrary to the other carbon precursors, only a slight decrease in mesopore size with increasing soluble starch concentration is observed. Finally, in the case of furfuryl alcohol very wide and undefined PSDs are found, indicat-

ing that no SBA-15 structure is formed. One can thus conclude that the presence of an additional carbon source (as well as its concentration) strongly influence the SBA-15 structure and porosity, making it possible to obtain silica with different porosities. This phenomenon is opposite to that occurring with the so-called “swelling agents”: addition of alkanes [27,28], triisopropylbenzene [16] and amines [29] to the reaction medium produces changes in micelles, causing in turn changes in the packing parameter and leading to pore expansion in the final materials.

Fig. 5 attempts to illustrate the interactions that take place during the proposed synthesis process. The carbon precursor can be either dissolved in the acidic aqueous solution (this fraction of the carbon precursor will be removed during the filtration step) or interacting with Pluronic. Thus, this carbon precursor can interact with the oxygen atoms of P123, being preferentially deposited near the hydrophilic domains of the micelles. Then, TEOS is added to the medium, hydrolyzes around the core of the P123-carbon precursor assembly and gets occluded into the carbon precursor moiety due to hydrogen interactions. High hydroxyl groups density in carbon precursor provides a driving force for the self-assembling with PEO blocks in Pluronic [10,30]. This could be the explanation of why furfuryl alcohol failed as a precursor as it polymerized into a polyether with no hydroxyl groups, contrary to glucose, starch and Arabic gum which have high hydroxyl density.

The hydrogen bond interactions between surfactant and carbon precursor could produce changes in micelle package, a longitudinal expansion/cross-section contraction of

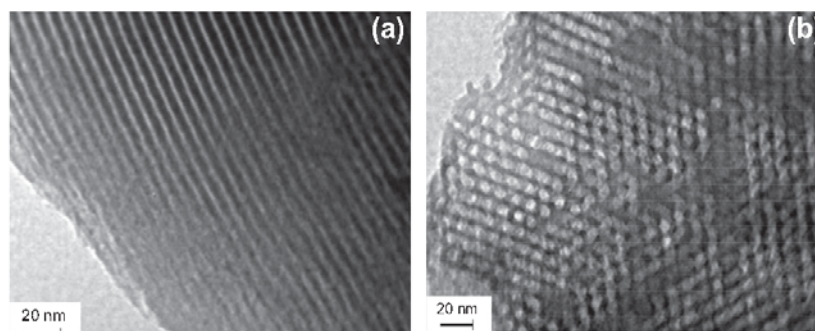


Fig. 3 – TEM images of CC Glu 0.25 in (a) 110 and (b) 100 directions.

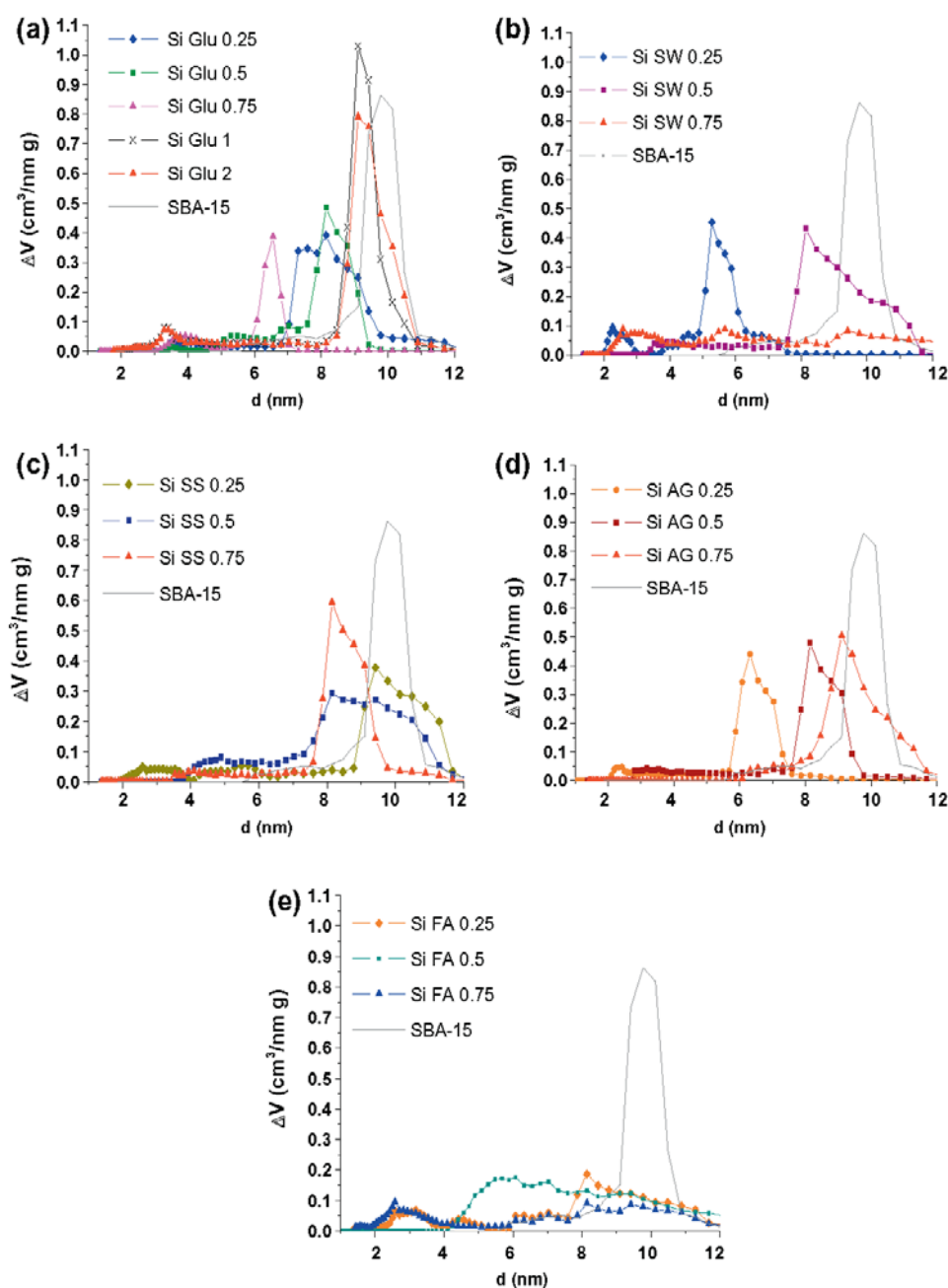


Fig. 4 – PSDs calculated from N_2 adsorption isotherms at 77 K (NLDTF method) for silicas obtained after calcination of carbon/ SiO_2 composites with different proportions of (a) glucose; (b) starch from wheat; (c) soluble starch; (d) Arabic gum and (e) furfuryl alcohol.

micelles being possible; this will cause a decrease of pore size in the silica materials (Fig. 4). These variations in micelle packing parameter can be so large, that KIT-6 type silica was formed in the case of a glucose/ SiO_2 ratio of 1/1 (see sample Si Glu 1 in Fig. 6a) due to a change in micelle structure to a cubic symmetry following glucose addition.

Changes in the structure of silica were followed using low-angle XRD. The obtained patterns are shown in Fig. 6.

Glucose- and soluble starch-derived silicas (Si Glu 0.25 and Si SS 0.5 samples, Fig. 6a and Fig. 6c) exhibit three well-resolved peaks indexed as (100), (110) and (200), characteristic of $p6mm$ hexagonal symmetry. Glucose-derived silicas undergo large variations in the “a” cell parameter, which goes from 12.4 to 10.4 nm (see Table S1 in Supplementary Information where different crystalline parameters for all silica are listed), corroborating the variation of the average

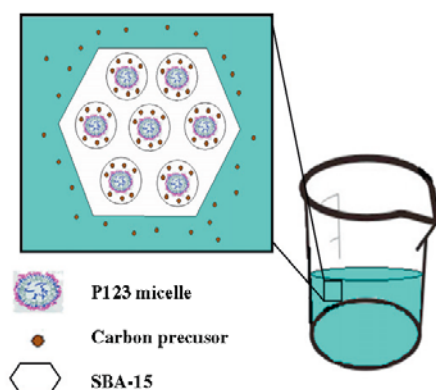


Fig. 5 – Proposed scheme for the P123-carbon precursor-TEOS interaction.

mesopore size of these silica (Fig. 4a). Moreover, in the case of Si Glu 1, KIT-6 silica type is formed instead of SBA-15. The XRD pattern of this sample shows the typical (211) peak and (220) shoulder of Ia3d cubic symmetry (Fig. 6a). The silica recovered from soluble starch does not exhibit such variations in cell parameter (Table S1 in Supplementary Information, Fig 6c). Sample Si FA 0.25 yields hexagonal type reflections. This, together with the shape of the N_2 adsorption isotherm on the corresponding silica/carbon composite (Fig. 1f) and the small maximum in the PSD of the corre-

sponding silica (Fig. 4e), leads one to conclude that formation of SBA-15 takes place to some extent.

3.3. Carbons after silica removal

As it was indicated in the Experimental Section, we tried to use Pluronic P123 directly as carbon source; however, after carbonization and silica removal, not enough carbon was obtained due to the very low carbon yield of this surfactant. This contrasts with previous works, where P123 was used as carbon source [31,32]. In the two latter cases, the authors carried out a convectional synthesis of SBA-15 (using HCl as acid medium). Then, the P123/SBA-15 composite was subjected to oxidation with H_2SO_4 during several hours to promote crosslink reactions in the surfactant and increase the carbon yield in the subsequent carbonization step. The carbon yields reported were 13 wt.% [31] and 19 wt.% [32]. Kim et al. [32] also synthesized SBA-15 using H_2SO_4 instead of HCl (experimental process similar to that carried out in the current work) and they directly carbonized this composite obtaining a porous carbon material after silica removal (no carbon yield was reported). In our case, a very low carbon yield was obtained by direct carbonization of P123/SBA-15 composite and the presence of an additional carbon source was needed. This is observed with the infiltration yields obtained when small carbon precursor/ SiO_2 ratios are used (see Table 1) and confirms the existence of a synergetic effect between the carbon precursors and Pluronic. On the other hand, if TEOS is not

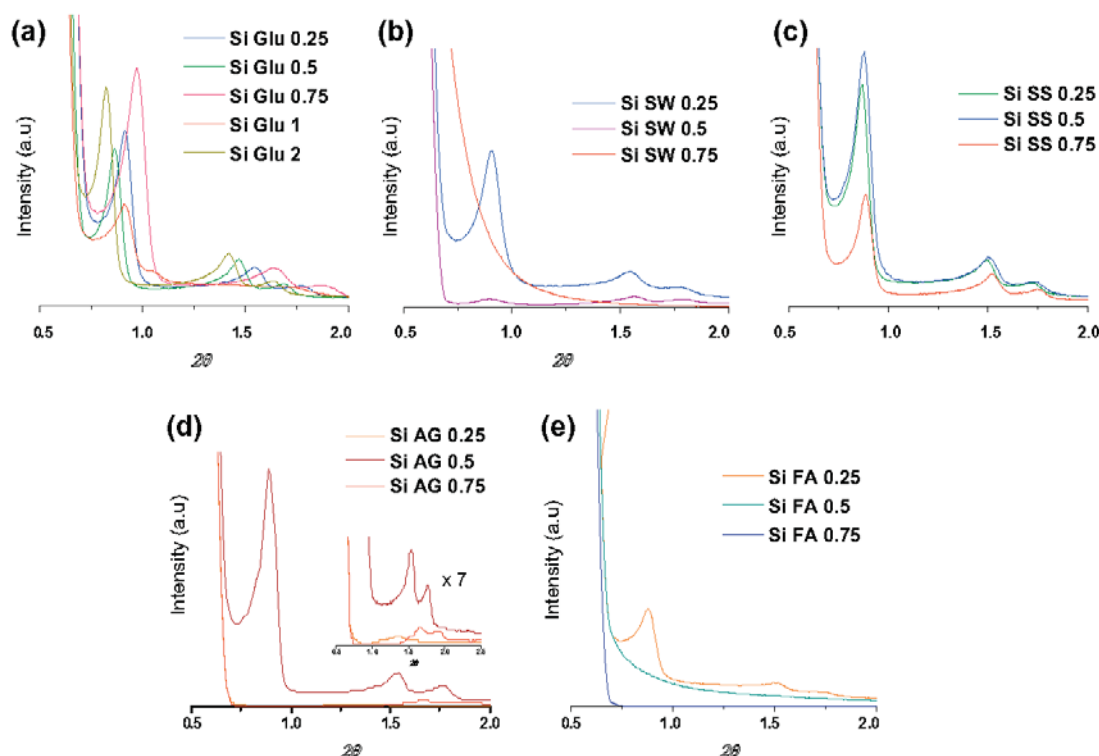


Fig. 6 – X-ray diffraction patterns for silicas after calcination of carbon/ SiO_2 composites with different proportions of (a) glucose; (b) starch from wheat; (c) soluble starch; (d) Arabic gum; and (e) furfuryl alcohol.

added a non-porous carbon was obtained (see Fig. S2 in Supplementary Information and Table 2, C SS 05R sample). All these facts indicate that the presence of TEOS is essential to obtain both micropores and mesopores. Moreover, an additional carbon source that can interact with Pluronic and produce a crosslink of species leading to porous carbon after carbonization is necessary.

In general, the obtained carbons show type IV isotherms, typical of mesoporous materials, with an important adsorption at low relative pressure which is indicative of the presence of microporosity (see Fig. 7). Some carbons present isotherms which are closer to type I with a horizontal section at medium and high relative pressures. This indicates that

these samples have a low mesopore development. These materials (C Glu 2, C SW 0.5, C AG 0.75 and C FA 0.75) are those with the minimum infiltration yield (see Table 1), and therefore, a collapse of the mesostructure could occur during the silica removal step due to the low carbon content.

PSDs of carbons obtained after template removal are presented in Fig. 8. High glucose/SiO₂ ratios (sample C Glu 2) give a non-mesoporous sample, and ratios below 1/1 are necessary in order to obtain mesoporosity. For a glucose/SiO₂ ratio of 0.75 (C Glu 0.75) a sharper and better defined hierarchical pore size distribution is obtained. In view of these results, we have fixed a 0.75/1 carbon precursor/SiO₂ ratio as the maximum limit to achieve suitable template infiltration. Carbons prepared below

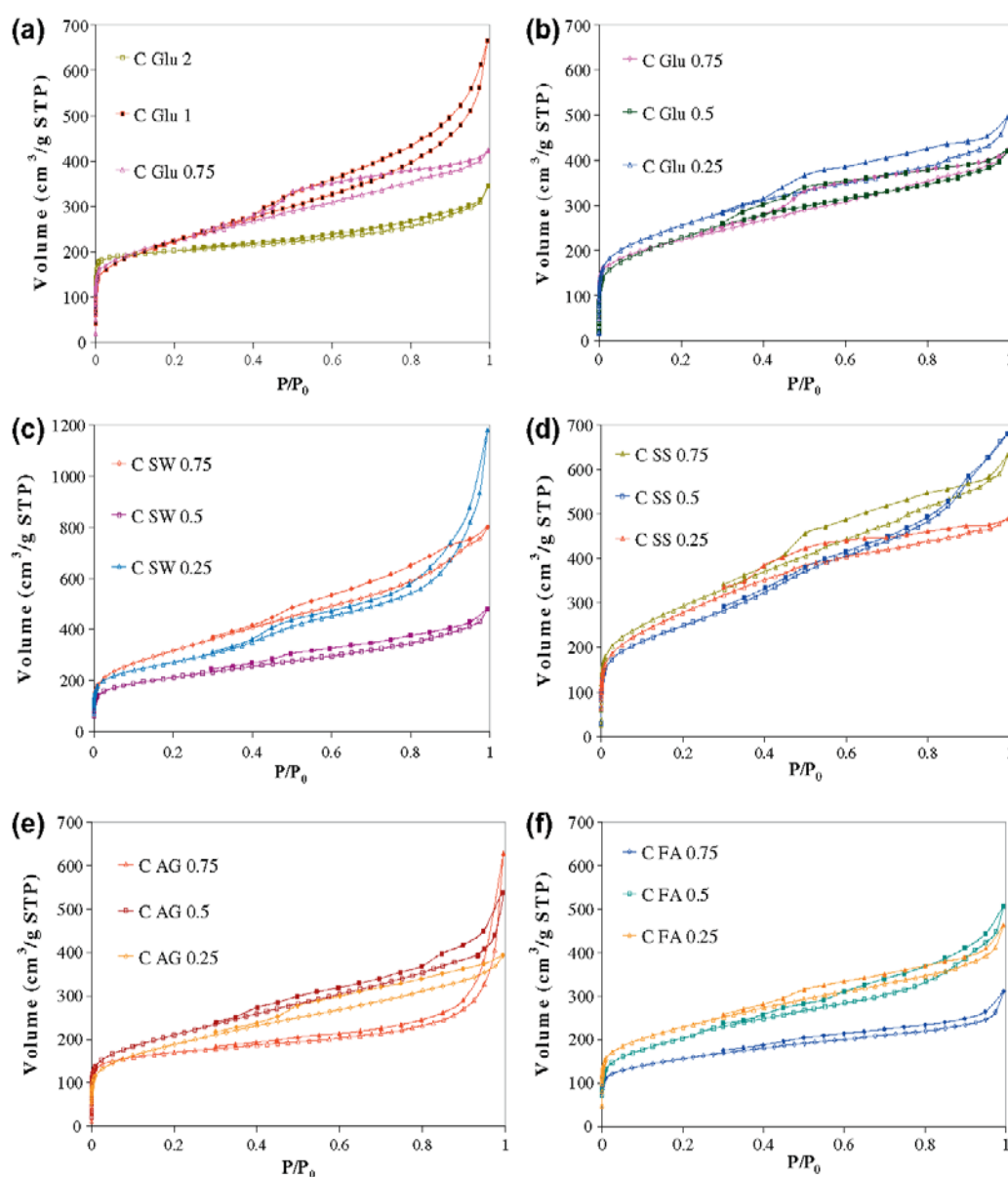


Fig. 7 – N₂ isotherms at 77 K for different carbon precursor/SiO₂ ratios. (a) and (b) glucose; (c) starch from wheat; (d) soluble starch; (e) Arabic gum and (f) furfuryl alcohol.

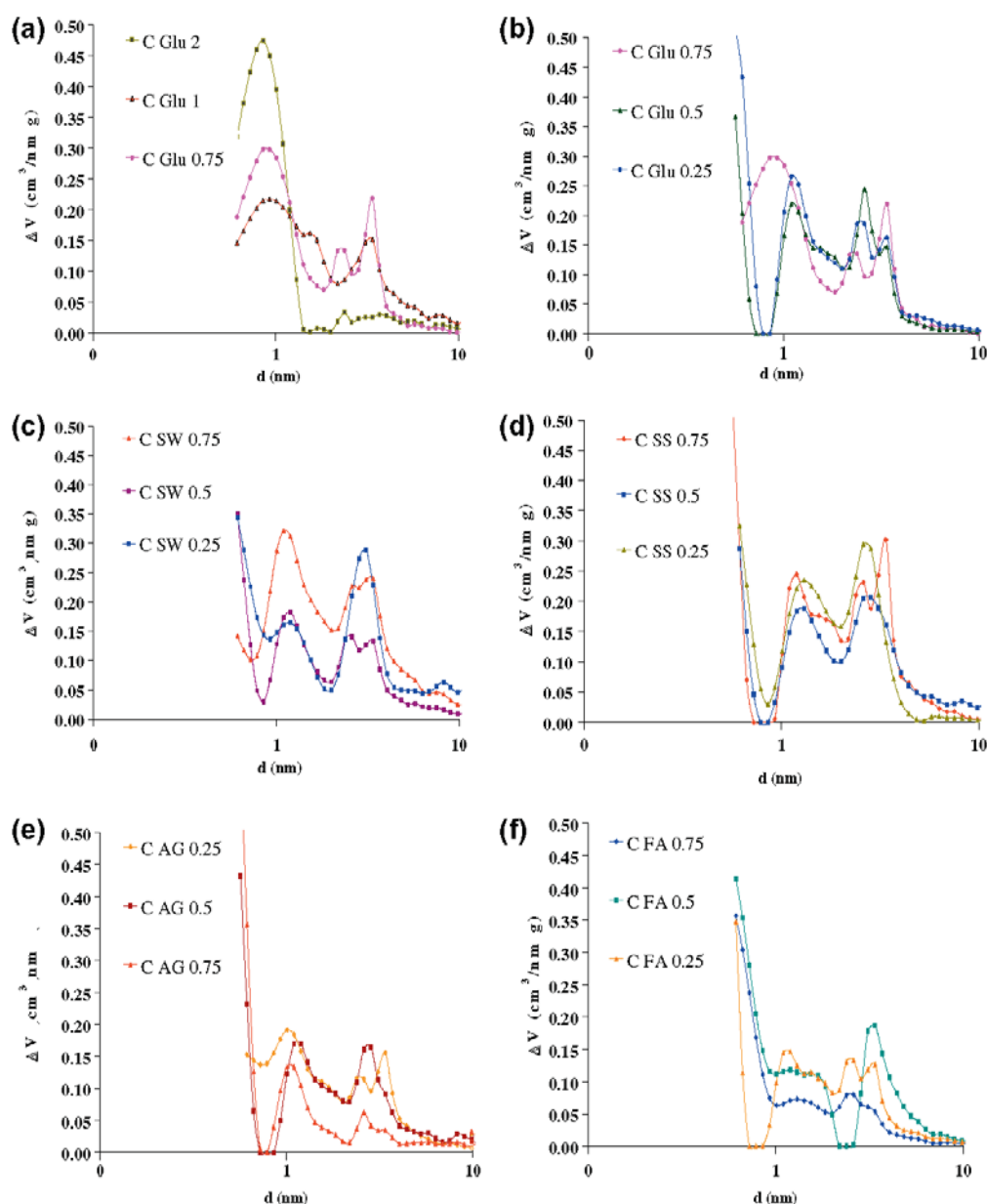


Fig. 8 – PSDs calculated from N₂ isotherms at 77 K using the QSDFT method for different carbon precursor/SiO₂ ratios. (a) and (b) glucose; (c) starch from wheat; (d) soluble starch; (e) Arabic gum and (f) furfuryl alcohol.

this limit (Fig. 8b–f) exhibit a bimodal micro-/mesopore size distribution and most of them exhibit narrow PSDs. Average mesopore sizes are between 2.5 and 3.6 nm (Fig. 8, Table S1). The average micropore size increases gradually from 0.85 up to 1.1 nm with decreasing carbon precursor concentration. The width of the distribution changes with precursor type and its proportion. Generally speaking, micropore size distributions are wider than mesopore ones. The largest pore volumes are obtained for starch from wheat and soluble starch (Fig. 7c and d, Fig. 8c and d, and Table 2), while for glucose and Arabic gum lower pore volumes (Fig. 7a, b and e, and Ta-

ble 2) are obtained. Finally, for furfuryl alcohol no hierarchical carbons are obtained since this precursor produces carbons with very wide PSDs (Fig. 8f). Samples C SW 0.75 and C FA 0.5 exhibit hierarchical pore size distributions in contrast to the fact that neither defined average mesopore size in the PSD of the corresponding silica (Fig. 4b and e), nor typical SBA-15 isotherm shape in the carbon/silica composite (Fig. 1c and f) were observed for them. This could be explained by local formation of SBA-15 structures.

As concerns the textural parameters of these carbons (Table 2), high BET surface areas are obtained, most of them

Table 2 – Porous textural parameters for final carbons prepared with different carbon precursors and concentrations.

	S_{BET} (m ² /g)	V_{T} (cm ³ /g)	$V(\text{DR})\text{N}_2$ (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
C SS 0.5 R	9	0.02	0.01	0.01
C Glu 2	658	0.48	0.38	0.16
C Glu 1	783	0.88	0.35	0.53
C Glu 0.75	780	0.62	0.33	0.29
C Glu 0.5	812	0.62	0.26	0.36
C Glu 0.25	904	0.7	0.32	0.38
C SW 0.75	1145	1.17	0.41	0.76
C SW 0.5	736	0.67	0.28	0.39
C SW 0.25	956	1.45	0.36	1.09
C SS 0.75	1052	0.91	0.36	0.55
C SS 0.5	956	1.45	0.32	1.13
C SS 0.25	1008	0.91	0.33	0.41
C AG 0.75	568	0.65	0.42	0.42
C AG 0.5	801	0.68	0.41	0.41
C AG 0.25	671	0.57	0.33	0.33
C FA 0.75	541	0.41	0.2	0.2
C FA 0.5	785	0.69	0.39	0.39
C FA 0.25	789	0.64	0.35	0.35

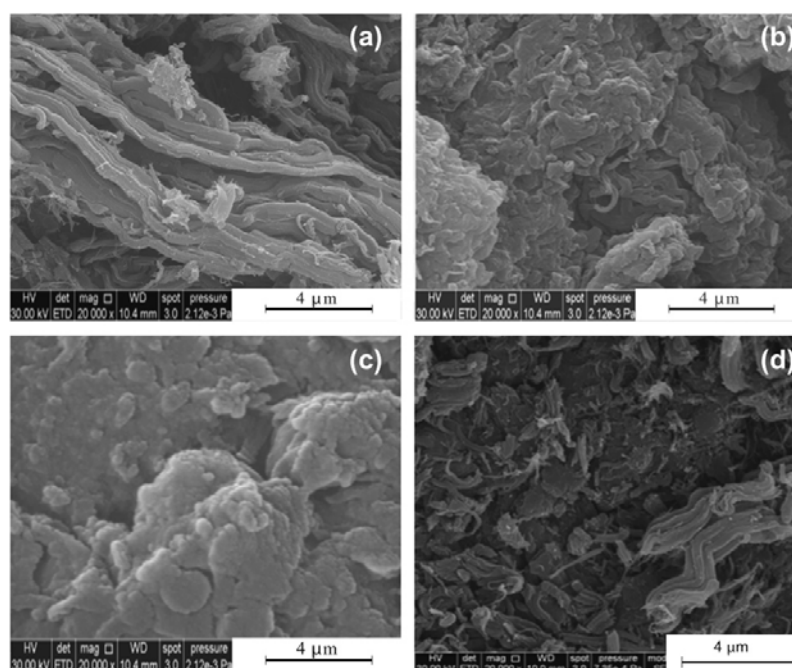


Fig. 9 – SEM images of selected final carbons after template removal: (a) C SS 0.5; (b) C Glu 0.5 (c) C FA 0.5 and (d) C SW 0.5.

being between 736 and 1145 m²/g. The highest BET areas correspond to starch, whereas Arabic gum leads to the lowest ones (568–801 m²/g). High micropore volumes are achieved; they are in 0.21–0.41 cm³/g range. The lowest micropore volume corresponds to Arabic gum; for the rest of precursors, the micropore volume seems to depend more on carbon precursor proportion than on precursor nature. Large mesopore volumes are also obtained. They vary between 0.20 and

1.13 cm³/g, and they depend on both carbon precursor type and proportion (which determines the carbon infiltration degree, see Table 1). As it was explained before, collapse of the mesostructure can occur during silica removal in samples with very low carbon infiltration degree. Starch is the precursor that leads to the highest total and mesopore volume values, which coincides with the fact that the samples prepared from starch are the ones where the largest

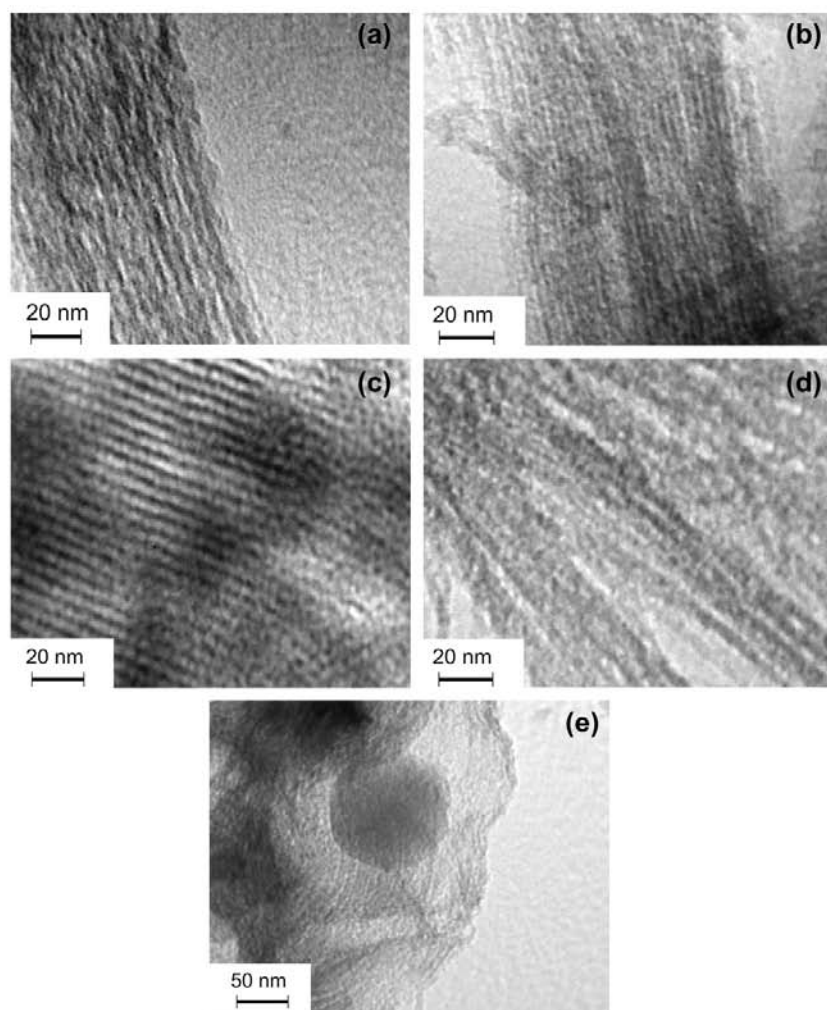


Fig. 10 – TEM images of selected final carbons after template removal: (a) C Glu 0.5; (b) C SW 0.5 (c) C SS 0.5; (d) C AG 0.5 and (e) C FA 0.5.

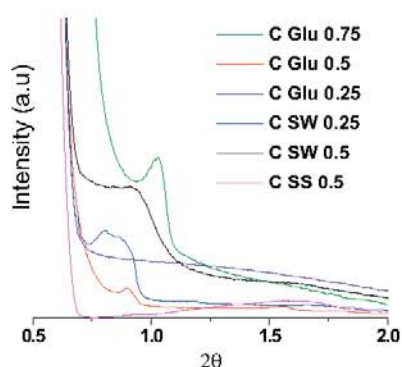


Fig. 11 – XRD diffraction patterns for some carbons after silica removal.

infiltration degrees were attained (Table 1), so a successfully replication is achieved. Finally, we can conclude once again that the presence of TEOS is necessary to obtain both micro and mesoporosity since the reference sample synthesized without TEOS (C SS 0.5 R) has a BET area of only $9 \text{ m}^2/\text{g}$ and micro and mesopore volumes of $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ each. Taking into account these results we suggest that mesoporosity is formed by replication of the porous structure of silica. Regarding microporosity, it could be developed by two ways. The first one would take place during the carbonization process of the carbon precursors due to carbon shrinkage and gas evolution. The second one derives from the interaction of the carbon precursors with P123 micelles through their large number of hydroxyl groups, but at the same time some of their molecules interact with PEO intermicelle-bridges and penetrates into silica moiety [33] leading to microporosity after silica removal.

Morphology and structure of carbon materials were also studied. As concerns to their morphology, we have observed three different cases, which are shown in Fig. 9 for a selection of representative samples (the rest of the carbon materials are shown in Fig. S3 in Supplementary Information). Thus, we have observed samples with SBA-15-type morphology (C SS 0.5, Fig. 9a), which attests that template replication has taken place successfully (in general, samples with high infiltration degrees show a similar morphology to this, see Supplementary Information). A kind of smooth morphology can also be observed (C Glu 0.5, Fig. 9b), which can be attributed to poor infiltration (in other words, infiltration takes place, but to a low degree). This morphology is exhibited by samples having a medium infiltration degree (see Supplementary information). Finally, an amorphous morphology can be observed for the carbon prepared from FA (Fig. 9c). Additionally, mixed morphologies (i.e. SBA-15 like and smooth) are observed for C SW 0.5 (Fig. 9d), being indicative of an inhomogeneous template infiltration.

TEM images of selected carbons (Fig. 10) agree with the SEM images in showing different kinds of structures (SEM images for all carbons can be found in Fig. S4 in Supplementary Information). An amorphous structure can be observed for C FA 0.5 (Fig. 10e). In contrast to this, most of the carbons exhibit some kind of order, having carbon bars with fiber-like structure but without specific arrangement as observed in C Glu 0.5 (Fig. 10a), C SW 0.5 (Fig. 10b), C AG 0.5 (Fig. 10d) this indicates an incomplete replication of SBA-15. Finally, C SS 0.5 (Fig. 10c) exhibits long-range arrangement, with a hexagonal structure that includes interconnected carbon rows of 5–7 nm and periodic distances between them around 3 nm. These distances match well with the average mesopore size in the corresponding PSDs (Fig. 8) and with the calculated carbon bar width (See Supplementary Information).

Due to the particular texture and the poor yield of the studied carbons, the corresponding XRD patterns were difficult to measure. Fig. 11 shows the XRD patterns that it was possible to obtain (different crystallographic parameters are in Table S2 in Supplementary Information); the fact that we have not got XRD patterns for the rest of carbon samples does not mean they do not have some kind of order. C Glu 0.75, C Glu 0.5 and C SW 0.25 exhibit a well-resolved 100 diffraction peak. C SW 0.25 presents this reflection as well, but less resolved. Finally, C Glu 0.25 and C SS 0.5 show a very wide and undefined peak.

4. Conclusions

Ordered micro-mesoporous carbons have been successfully synthesized via a one-pot procedure that combines endo- and exotemplating techniques in contrast to the multi-step procedures required in the conventional hard templating technique. Combination of both endo- and exotemplating is necessary to obtain this type of carbons since the synthesis of carbons in absence of either P123 or TEOS gives non-porous carbons. Both precursor nature and concentration have a strong effect in the final characteristics of silicas and carbons. Precursor nature has a strong effect on the mesopore volume of the carbons, which varies by as much as 0.70 cm³/g be-

tween the largest (starch) and the smallest values (Arabic gum). Precursor concentration causes micropore volume changes of about 0.13 cm³/g when using the same precursor type. Surface areas between 800 and 1000 m²/g were obtained. The maximum achieved micropore and mesopore volumes amounted to 0.35 and 1.13 cm³/g, respectively. The concentration of the carbon precursor in the reaction medium determined the replication success and consequently strongly influenced the carbon porosity, structure and morphology. Depending on the nature of the precursor, there is an optimum and critical concentration at which the mesoporous channels are filled and ordered mesopore channels with microporosity in them are obtained. Concentrations that are different from the critical one generate amorphous carbons. Summarizing, the effect of concentration is noticeable for all the carbon precursors, but not at the same molar ratio are the same effects observed for every precursor. The drawbacks of this method are inhomogeneity in the infiltration of mesoporous channels and low carbon yield when high carbon precursor concentration is used. Nevertheless, at low precursor concentration the yield exceeds the expected ones. Moreover, by adequately selecting the precursor nature and conditions the yield and homogeneity can be improved. As concerns the XRD and TEM results we can conclude that for certain concentrations of carbon precursor ordered mesoporous carbons with integrated microporosity are obtained. Different types of micro-mesoporous materials (carbons and silicas) with different structure, morphology and hierarchical porosity can be prepared. Moreover, we have succeeded in avoiding both the pre-synthesis of mesoporous template and the post-synthesis treatment of carbons to produce microporosity, reducing significantly the complexity of the method.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support (project MAT2009 11375). M. Enterría thanks the Spanish Ministry of Education for an FPU predoctoral research Grant.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.049>.

REFERENCES

- [1] Xia KS, Gao QM, Jiang JH, Hu J. Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. *Carbon* 2008;46(13):1718–26.
- [2] Xia KS, Gao QM, Wu CD, Song SQ, Ruan ML. Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon* 2007;45:1989–96.

- [3] Zhai Y, Dou Y, Zhao D, Fulvio PF, Mayes RT, Dai S. Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Adv Mater* 2011;23(42):4828–50.
- [4] Lu AH, Schüth F. Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials. *Adv Mater* 2006;18(14):1793–805.
- [5] Kyotani T. Control of pore structure in carbon. *Carbon* 2000;38(2):269–86.
- [6] Liang CD, Li ZJ, Dai S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angew Chem Int Ed* 2008;47(20):3696–717.
- [7] Schuth F. Endo- and exotemplating to create high surface-area inorganic materials. *Angew Chem Int Ed* 2003;42(31):3604–22.
- [8] Ryoo R, Joo SH, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J Phys Chem B* 1999;103(37):7743–6.
- [9] Jun S, Joo SH, Ryoo R, Kruk M, Jaroniec M, Liu Z, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J Am Chem Soc* 2000;122(43):10712–3.
- [10] Liang C, Dai S. Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *J Am Chem Soc* 2006;128(16):5316–7.
- [11] Zhang F, Meng Y, Gu D, Yan Yu C, Tu B, et al. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia3d bicontinuous cubic structure. *J Am Chem Soc* 2005;127(39):13508–9.
- [12] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv Mater* 2006;18(16):2073–94.
- [13] Xia KS, Gao QM, Song SQ, Wu CD, Jiang JH, Hu J, et al. CO₂ activation of ordered porous carbon CMK-1 for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(1):116–23.
- [14] Armandi M, Bonelli B, Karaindrou EI, Areal CO, Garrone E. Post-synthesis modifications of SBA-15 carbon replicas: improving hydrogen storage by increasing microporous volume. *Catal Today* 2008;138(3–4):244–8.
- [15] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;151:390–6.
- [16] Górka J, Jaroniec M. Hierarchically porous phenolic resin-based carbons obtained by block copolymer-colloidal silica templating and post-synthesis activation with carbon dioxide and water vapor. *Carbon* 2011;49(1):154–60.
- [17] Choi M, Ryoo R. Mesoporous carbons with KOH activated framework and their hydrogen adsorption. *J Mater Chem* 2007;17:4204–9.
- [18] Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Avoiding structure degradation during activation of ordered mesoporous carbons. *Carbon* 2012;50(10):3826–35.
- [19] Jin J, Tanaka S, Egashira Y, Nishiyama N. KOH activation of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their enhanced electrochemical properties. *Carbon* 2010;48(7):1985–9.
- [20] Górka J, Zawislak A, Choma J, Jaroniec M. KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating. *Carbon* 2008;46(8):1159–61.
- [21] Choma J, Górka J, Jaroniec M, Zawislak A. Development of microporosity in mesoporous carbons. *Top Catal* 2010;53(3–4):283–90.
- [22] Liu RL, Shi YF, Wan Y, Meng Y, Zhang FQ, Gu D, et al. Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas. *J Am Chem Soc* 2006;128(35):11652–62.
- [23] Zhao DY, Feng JL, Huo QS, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 1998;279(5350):548–52.
- [24] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KWS. Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications. New York: Academic Press; 1999.
- [25] Neimark AV, Lin YZ, Ravikovitch PI, Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 2009;47(7):1617–28.
- [26] Drisko GL, Zelcer A, Caruso RA, Soler-Illia GJAA. One-pot synthesis of silica monoliths with hierarchically porous structure. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;148:137–44.
- [27] Raman NK, Anderson MT, Brinker CJ. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chem Mater* 1996;8(8):1682–701.
- [28] Blin JL, Otjacques C, Herrier G, Su BL. Pore size engineering of mesoporous silicas using decane as expander. *Langmuir* 2000;16(9):4229–36.
- [29] Sayari A, Yang Y, Kruk M, Jaroniec M. Expanding the pore size of MCM-41 silicas: use of amines as expanders in direct synthesis and postsynthesis procedures. *J Phys Chem B* 1999;103(18):3651–8.
- [30] Liang C, Hong K, Guiochon GA, Mays JW, Dai S. Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers. *Angew Chem Int Ed* 2004;43(43):5785–9.
- [31] Valle-Vigón P, Sevilla M, Fuertes AB. Mesostructured silica-carbon composites synthesized by employing surfactants as carbon source. *Microporous Mesoporous Mater* 2010;134(1–3):165–74.
- [32] Kim J, Lee J, Hyeon T. Direct synthesis of uniform mesoporous carbons from the carbonization of as-synthesized silica/triblock copolymer nanocomposites. *Carbon* 2004;42(12–13):2711–9.
- [33] Galarneau A, Cambon H, Di Renzo F, Ryoo R, Choi M, Fajula F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J Chem* 2003;27(1):73–9.

Supporting Information

“One-pot endo/exotemplating of hierarchical micro-mesoporous carbons”

M. Enterría¹, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080, Oviedo, Spain

¹ Corresponding author. Tel: +34-98-5119090. Fax: +34-98-5297662.

E-mail address: marina@incar.csic.es (Marina Enterría)

1S. SEM images of carbon/SiO₂ composites.

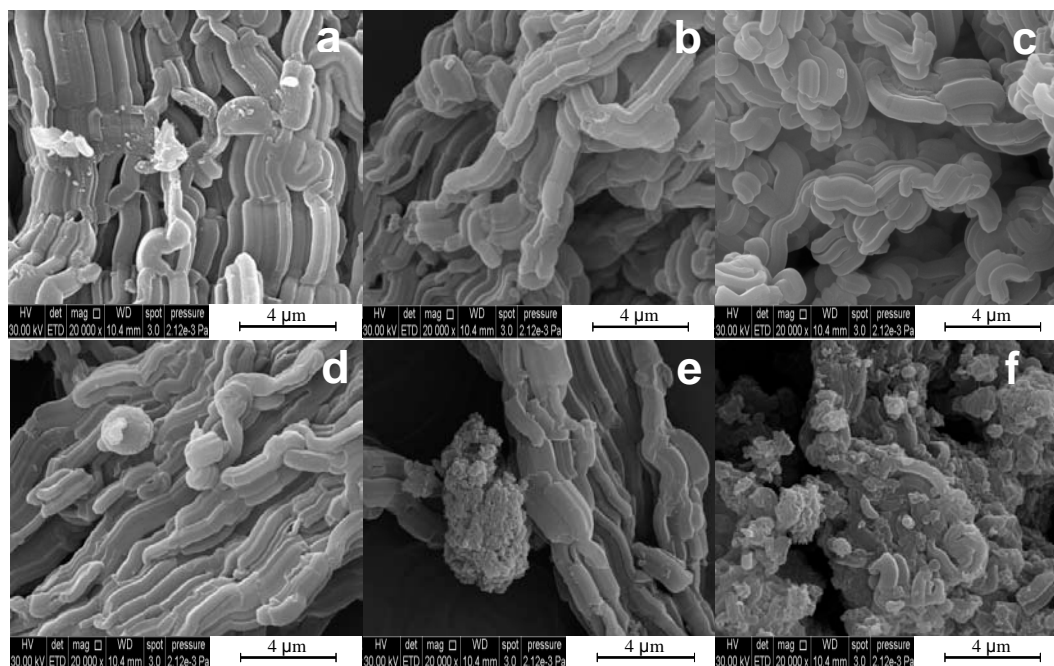


Figure S1. SEM images of a) SBA-15; b) CC Glu 0.25; c) CC SW 0.25; d) CC SS 0.25; e) CC AG 0.25 and f) CC FA 0.25.

SEM images of silica-carbon composites prepared with a carbon precursor/SiO₂ ratio of 0.25 are displayed. SEM image of SBA-15 silica (Fig. S1a) prepared under the same conditions as the composites is provided as reference. CC Glu 0.25 and CC SW 0.25 (Fig. S1b and S1c) exhibit particles that are similar in shape and size to those of SBA-15. No amorphous carbon can be observed in the surface of the particles. In CC SS 0.25 and CC AG 0.25 case (Fig. S1d and S1e, respectively), the same SBA-15 morphology can be observed but both spherical and amorphous particles can be observed in its surface. In CC FA 0.25 SEM image (Fig. S1f) SBA-15 like particles can be occasionally observed but most of the bulk consists of particles with an ill-defined morphology. This indicates that furfuryl alcohol hinders the formation of suitable micelles and consequently SBA-15 formation; therefore, no infiltration/replication of silica template takes place.

Table S1. Crystalline parameters deduced from XRD diffraction patterns and average mesopore sizes of silicas.

	2θ (100)	d₁₀₀ (nm)	a^(a) (nm)	D_{meso} (silica) (nm)	D_{meso} (carbon) (nm)	E^(b) (nm)
Si Glu 2	0.825	107.4	12.4	9.7	-	2.7
Si Glu 1(c)	0.909	97.1	23.7	8.4	3.4	3.4
Si Glu 0.75	0.981	90.1	10.4	6.5	3.5	3.9
Si Glu 0.5	0.861	102.6	11.8	8.4	2.6-3.4(*)	3.4
Si Glu 0.25	0.910	97.0	11.2	8.1	2.6-3.4(*)	3.1
Si SW 0.75	-	-	-	-	2.9	-
Si SW 0.5	0.891	99.1	11.4	8.3	3.1	3.3
Si SW 0.25	0.905	97.5	11.2	6.9	3.2	4.3
Si SS 0.75	0.882	100.1	11.5	8.1	3.4	3.4
Si SS 0.5	0.878	100.6	11.6	8.7	2.8	2.9
Si SS 0.25	0.870	101.4	11.7	9.3	2.5	2.4
Si AG 0.75	-	-	-	9.1	2.8	-
Si AG 0.5	0.891	99.1	11.4	8.1	2.8	3.3
Si AG 0.25	-	-	-	7.0	3.6	-
Si FA 0.25	-	-	-	-	2.6	-
Si FA 0.5	-	-	-	-	3.4	-
Si FA 0.25	100.05	0.88	11.5	8.2	2.9	3.3

^(a) $a = 2/3^{-1/2} d_{100}$

^(b) **Silica wall thickness E= a - D_{meso} (silica)**

^(c) **KIT-6 silica type: a = 6^{1/2} d₂₁₁, E= a/2 - D_{meso} (silica)**

^(*) **Pore size distributions are wide.**

The XRD parameters displayed in Table S1 are the diffraction angle for the 100 reflection (2θ (100)), the interplanar distance for this reflection (d₁₀₀), the cell parameter (a), as well as the silica wall thickness (E). On the other hand, are listed the average mesopore size in calcined silicas (D_{meso} (silica)) and in resulting carbons (D_{meso} (carbon)) obtained by NLDFT and QSDFT methods respectively. If the replication of

SBA-15 had successfully taken place, the distance between carbon bars (D_{meso}) in the carbon replica after removing the silica (where mesoporosity of carbons lies) has to be equal to the wall thickness (E) of the template. These two parameters cannot be strictly identical to each other due to shrinkage of the carbon source during the carbonization step, but must be similar to each other. Taking this into account, we have made a comparison between the average mesopore size (D_{meso}) in carbons and corresponding silica wall thickness (E). Even though sometimes the maxima in the PSDs are wide, these parameters are very close to each other (Table S1), revealing that a successful replication has taken place.

2S. Reference sample. “Soft-Templating” without TEOS.

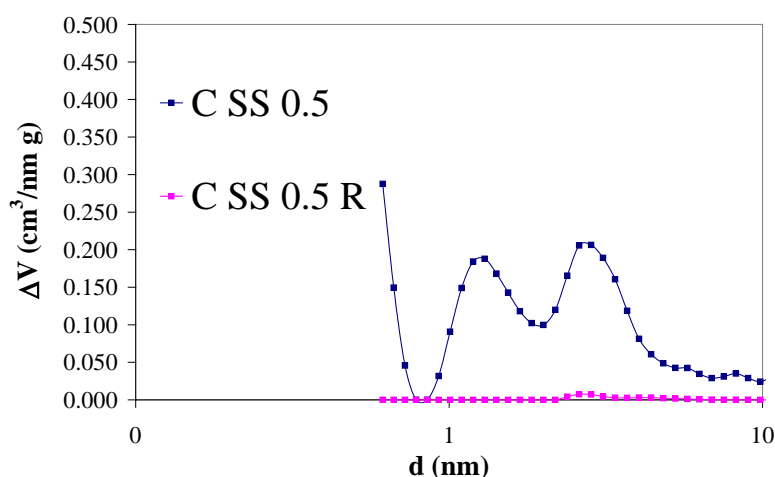


Figure 2S. PSDs calculated from N_2 isotherms at 77 K (QSDFT method) for carbon derived from using soluble starch ($SS/SiO_2 = 0.5$ wt.) with (C SS 0.5) and without TEOS (C SS 0.5 R) in reaction media.

Figure 2S shows the PSDs calculated from N_2 adsorption isotherms at 77 K (using the QSDFT method) for two carbon materials obtained with comparison purposes. Thus, C SS 0.5 R is a sample synthesized from soluble starch following the same experimental procedure as for sample C SS 0.5, but in this case TEOS was not added. The sample prepared by adding TEOS (C SS 0.5) exhibits a clear bimodal character with a micropore size centered at 1.2 nm and mesopore size centered at 2.8 nm. In contrast to this, when TEOS was not added to the solution (C SS 0.5 R) a non porous carbon was obtained.

3S. SEM images of final carbons after template removal

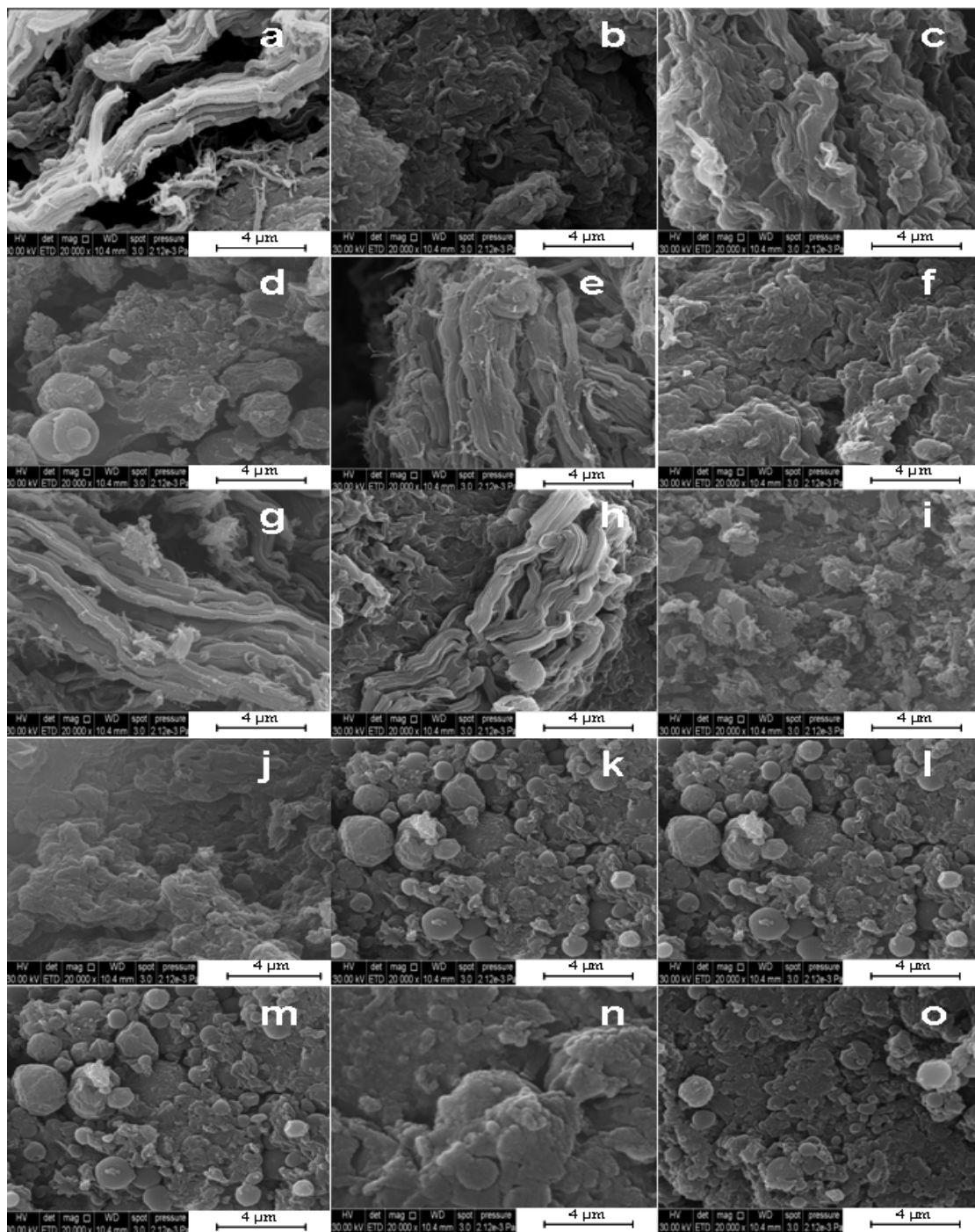


Figure 3S. SEM images of final carbons after template removal: a) C Glu 0.75; b) C Glu 0.5; c) C Glu 0.25; d) C SW 0.75; e) C SW 0.5; f) C SW 0.25; g) C SS 0.75; h) C SS 0.5; i) C SS 0.25; j) C AG 0.75; k) C AG 0.5; l) C AG 0.25; m) C FA 0.75; n) C FA 0.5 and o) C FA 0.25.

In Fig. S3, SEM images of carbons prepared using different carbon precursors and concentrations are displayed. Three different morphologies can be distinguished. SBA-15-type morphology is observed for C Glu 0.75 (Fig. S3a), C SW 0.25 (Fig. S3f) and C SS 0.5 (Fig. S3h) attesting that template replication has taken place successfully. A kind of smooth morphology can be observed for C Glu 0.5 (Fig. S3b), C Glu 0.25 (Fig. S3c), C SS 0.75 (Fig. S3g), C AG 0.5 (Fig. S3hj) 75, C AG 0.5 (Fig. S3k), C AG 0.25 (Fig. S3l), which can be attributed to poor infiltration (in other words, infiltration takes place, but to a low degree). Finally, an amorphous morphology can be observed for starch from wheat at high concentrations (C SW 0.75, Fig. S3d) and for furfuryl alcohol at all concentrations (Fig. S3m, S3n, S3o). Additionally, mixed morphologies (i.e SBA-15 like and smooth) are observed for C SW 0.5 (Fig. S3e) and C SS 0.25 (Fig. S3i), being indicative of an inhomogeneous template infiltration.

4S. SEM images of final carbons after template removal.

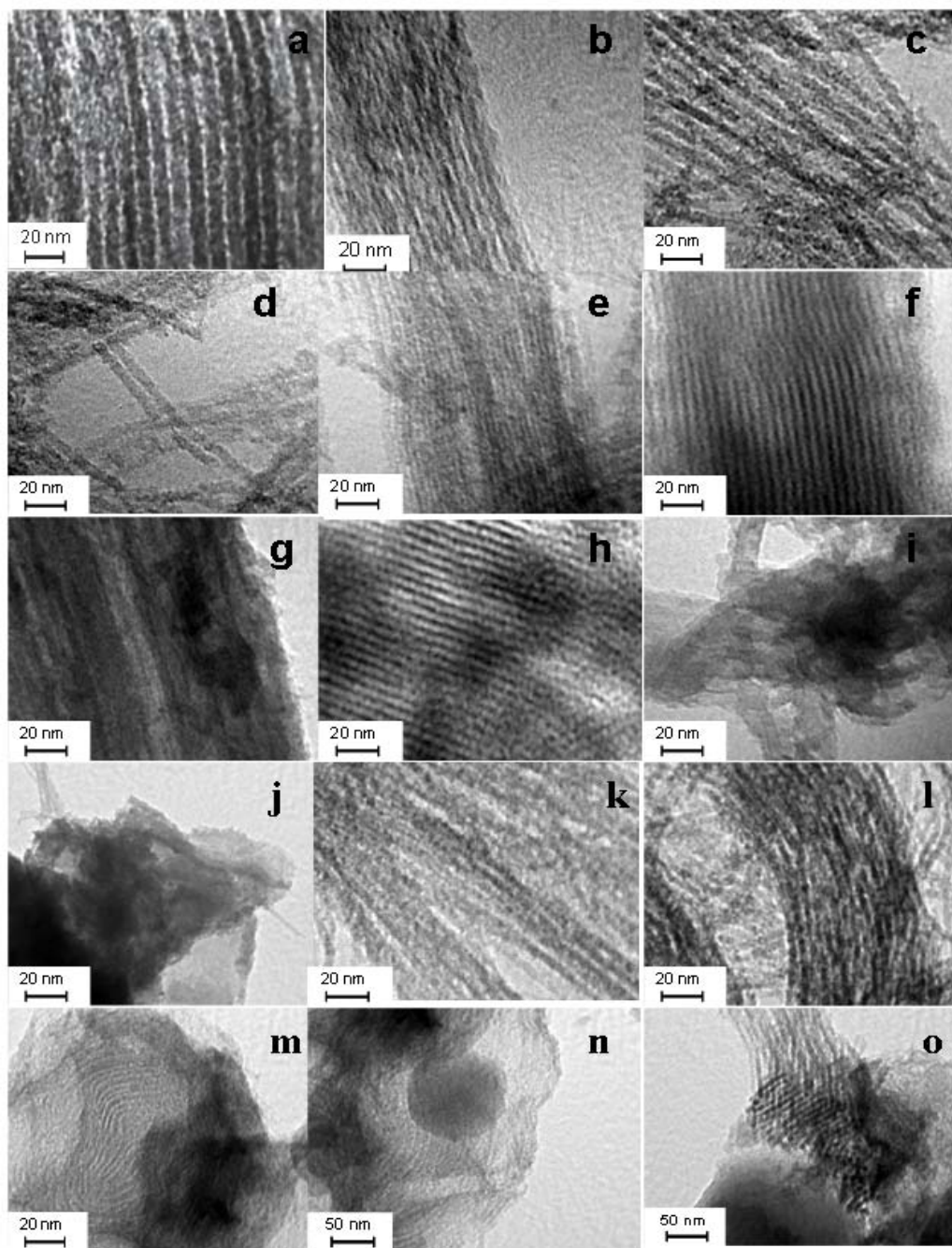


Figure 4S. TEM images of final carbons after template removal: a) C Glu 0.75; b) C Glu 0.5; c) C Glu 0.25; d) C SW 0.75; e) C SW 0.5; f) C SW 0.25; g) C SS 0.75; h) C SS 0.5; i) C SS 0.25; j) C AG 0.75; k) C AG 0.5; l) C AG 0.25; m) C FA 0.75; n) C FA 0.5 and o) C FA 0.25.

TEM images of the same carbons (Fig S4) agree with the SEM images in showing different kinds of structures. An amorphous structure can be observed for C SS 0.75 (Fig. S4g), C SS 0.25 (Fig. S4i), C AG 0.75 (Fig. S4j), C FA 0.75 (Fig. S4m) and C FA 0.5 (Fig. S4n); exceptionally, C FA 0.25 exhibits ordered domains mixed with amorphous ones. In contrast to this, most of the carbons exhibit some kind of order, having carbon bars with fiber-like structure but without specific arrangement as observed in C Glu 0.5 (Fig. S4b), C Glu 0.25 (Fig. S4c), C SW 0.75 (Fig. S4d), C SW 0.5 (Fig. S4e), C AG 0.5 (Fig. S4k), and C AG 0.25 (Fig. S4l); this indicates an incomplete replication of SBA-15. Finally, C Glu 0.75 (Fig. S4a), C SW 0.25 (Fig. S4f) and C SS 0.5 (Fig. S4h) exhibit long-range arrangement, with an hexagonal structure that includes interconnected carbon rows of 5-7 nm and periodic distances between them around 3 nm. These distances match well the average mesopore size in the corresponding PSD (Fig. 8 and Table 2).

Table S2. Crystalline parameters deduced from XRD diffraction patterns and average mesopore sizes of carbons that give peaks in XRD.

	2θ (100)	d_{100}	$a^{(a)}$ (nm)	D_{meso} (silica) (nm)	D_{meso} (carbon) (nm)	$E^{(b)}$ (nm)
C Glu 0.75	0.103	85.73	9.8	6.5	3.4	6.4
C Glu 0.5	0.901	97.90	11.3	8.4	2.5	8.8
C SW 0.5	0.893	98.84	11.4	8.3	2.9	8.5
C SW 0.25	0.812(*)	100.87	11.6	6.8	3.1	4.8

^(a) $a = 2/3^{1/2} d_{100}$

^(b) Carbon bar thickness, $E = a - D_{\text{meso}}$ (carbon)

^(*) XRD diffraction peaks or pore size distributions are wide.

Table S2 shows the crystalline parameters deduced from XRD measurements and porosity parameters obtained by N₂ adsorption at 77 K. Table S2 gives the diffraction angle for 100 reflection (2θ (100)), interplanar distance for this reflection (d_{100}), cell parameter (a). The average mesopore sizes in calcined silicas (D_{meso} (silica)) and in resulting carbons (D_{meso} (carbon)), obtained by NLDFT and QSDFT, respectively are reproduced from Table S1. The carbon bar thickness (E) is given as well. The “ a ” cell parameter has values comprised between 9.8 and 11.6 nm. Glucose is the precursor for which the biggest change of “ a ” was

observed. If the replication process has successfully taken place, the carbon bar thickness should coincide with the average mesopore size in the corresponding calcined silica. Therefore, we have made a comparison between these values and found that they are close to each other except for C SW 0.25. This is due to the wide diffraction peak produced by this sample, that makes it difficult to precisely calculate the cell parameter.

7. Conclusiones

7. Conclusiones

De los resultados expuestos en la presente memoria derivan las siguientes conclusiones generales:

- Se ha conseguido preparar carbones jerárquicos con una distribución de tamaños de poro bimodal en el intervalo de los micro y mesoporos. Esta distribución de tamaños de poro es ajustable, en función de las variables de operación, en los intervalos de 0,5-1,5 nm y 2,5- 4 nm.
- Se han estudiado y optimizado tres métodos distintos para la síntesis de estos materiales. Dos de los métodos de preparación que se han desarrollado en esta tesis no habían sido estudiados con anterioridad. Uno es la activación directa de composites carbón/sílice obtenidos por “*hard templating*” y otro es la replicación de aluminosilicatos micro-mesoporosos mediante CVD. El tercer método estudiado, la síntesis “one-pot” de carbones mediante ensamblaje orgánico-inorgánico, ya había sido estudiado para el caso de resinas fenol-formaldehído mientras que en la presente tesis se aplicó a precursores carbonosos derivados de la biomasa.
- La microporosidad desarrollada en carbones mesoporosos ordenados está limitada por la estabilidad de la estructura. Seleccionando adecuadamente las variables de activación se puede ajustar la proporción de micro y mesoporos. Si comparamos los resultados obtenidos mediante la activación física con CO₂ y la química con KOH, se puede concluir que la segunda es más efectiva en el desarrollo la microporosidad y además mantiene casi inalterado el volumen de mesoporos. Sin embargo, en condiciones fuertes deteriora la estructura mesoporosa ordenada de partida.

- Se logró la activación química de carbones mesoporosos ordenados evitando el deterioro de la estructura mediante un nuevo método de activación directa del composite carbón/sílice. Este procedimiento permite un alto desarrollo de la microporosidad en carbones mesoporosos ordenados a la vez que conserva su estructura. El desarrollo de la microporosidad depende de la temperatura de activación y concentración del agente activante (KOH). Así, se ha conseguido incrementar cinco veces el volumen de microporos, conservándose la estructura ordenada en una gran extensión gracias al efecto protector que proporciona la sílice. Adicionalmente, los materiales compuestos carbón/sílice presentan un alto desarrollo de la porosidad, haciéndolos potencialmente aplicables de manera directa sin necesidad de eliminar la sílice.
- La obtención directa de carbones micro-mesoporosos mediante “*soft templating*” y en un proceso “*one-pot*” es posible. Las condiciones necesarias para que se produzca este fenómeno son la adición de un alcoxisilano al medio de reacción, el uso de copolímeros neutros de bloque como surfactantes y el uso de precursores de carbono con alta densidad de grupos hidroxilo. Además, estos materiales se lograron preparar utilizando precursores naturales como almidón, glucosa o goma arábica. La concentración de precursor carbonoso es un factor importante en el éxito de la técnica y determina la porosidad, estructura y morfología de los carbones jerárquicos obtenidos. El almidón es un precursor muy prometedor para la obtención sencilla de carbones jerárquicos.
- Mediante la adición de partículas de zeolita al medio de síntesis de una sílice mesoporosa ordenada se han preparado aluminosilicatos formados por un núcleo de zeolita Y y una corteza de sílice MCM-48. La presencia de las partículas de zeolita favorece la formación de la sílice mesoporosa, ya que esta se forma a tiempos de reacción muy cortos comparando con la síntesis en ausencia de la zeolita. La porosidad se puede ajustar mediante la variación de la cantidad y el tipo de zeolita y mediante la variación de las condiciones de síntesis.

- Se ha conseguido replicar con éxito plantillas micro-mesoporosas de aluminosilicatos mediante CVD. Las condiciones del proceso (tipo de precursor de carbono y tiempo de tratamiento) tienen un fuerte efecto en las características finales del carbón resultante. El acetileno permite una buena replicación de la microporosidad, mientras que el propileno es más efectivo en la réplica de la mesoporosidad. Sin embargo, este último produce un mayor depósito de carbono amorfo en la superficie de la plantilla. El simple tratamiento con acetileno, durante al menos 6 h a 600 °C, permite la obtención de carbones jerárquicos altamente ordenados con la posibilidad de controlar estrictamente la micro y mesoestructura de manera simultánea.
- Como conclusión final se puede decir que cada uno de los tres métodos desarrollados en esta tesis doctoral presenta sus ventajas particulares. Así, la activación de carbones mesoporosos ordenados en presencia de la plantilla proporciona carbones jerárquicos con una superficie específica muy elevada (1750 m²/g). La replicación de aluminosilicatos bimodales permite establecer un verdadero control de la porosidad y de la estructura. Se obtienen carbones altamente ordenados con áreas superficiales de hasta 1300 m²/g. Por último la síntesis de carbones jerárquicos “*one-pot*” mediante ensamblaje orgánico-inorgánico presenta un peor control del orden y de la estructura, pero constituye un método de preparación de carbones micro-mesoporosos enormemente sencillo y el cual utiliza precursores carbonosos derivados de la biomasa.

Anexo

Contribuciones a congresos

Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral han dado lugar a las siguientes contribuciones en congresos nacionales e internacionales:

Comunicaciones orales:

1. Desarrollo de la microporosidad en carbones mesoporosos ordenados.

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón.

X Reunión del Grupo Español del Carbón, GEC 2010.

Gerona (España), 9-12 de Mayo del 2010.

Publicación: Actas de la X Reunión del Grupo Español del Carbón.

2. Tailoring micro-mesoporosity in nanocasted carbons: conservation of ordered mesoporous structure during microporosity development.

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón.

4th Internacional Conference on Carbons for Energy Storage/Conversion and Environment Protection (CESEP´11).

Vichy (Francia), 23-16 de Octubre del 2011.

Publicación: Book of Abstracts Cesepe´11.

3. One-pot endo/exotemplating of hierarchical porous carbons.

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón.

Carbon 2012.

Cracovia (Polonia), 17-22 de Junio del 2012.

Publicación: Carbon´12 Program and Extended Abstracts.

4. Materiales de carbono micro-mesoporosos preparados mediante nanomoldeo.

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón.

XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química.

Santander (España), 15-18 de Septiembre del 2013.

5. Obtención directa de carbones jerárquicos micro-mesoporosos mediante replicación de plantillas de aluminosilicato bimodales.

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón.

XII Reunión del Grupo Español del Carbón, *GEC 2013*.

Madrid (España), 20-23 de Octubre del 2013.

Comunicaciones en panel:

1. Desarrollo de la microporosidad en carbones mesoporosos ordenados.

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón.

XXXV Reunião Ibérica de Adsorção.

Lisboa (España), 8-10 de Septiembre del 2010.

Publicación: Livro de Actas 2010 XXXV RIA.

2. Prevention of ordered mesopore structure degradation during microporosity generation in nanocasted carbons.

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón.

Imaginenano2011 (NanoSpain Conference 2011)

Bilbao (España), 11-14 de Septiembre del 2011.

Publicación: Program and Posters lists Imaginenano 2011.

3. Síntesis one-pot de carbones micro-mesoporosos ordenados.

M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón.

XI Reunión del Grupo Español del Carbón, GEC 2011.

Badajoz (España), 23-16 de Octubre del 2011.

Publicación: Actas de la XI Reunión del Grupo Español del Carbón.